

**CURABLE COMPOSITION****Publication number:** JP6263989**Publication date:** 1994-09-20**Inventor:** JIYON KENESU BAADO; RICHIIYAADO RII BURADEI;  
REIMONDO TEII REIBUFURIIDO SHI; DEKAI RUU**Applicant:** HERCULES INC**Classification:****- International:** **C08L45/00; C08G77/38; C08G77/50; C08L63/00;  
C08L83/05; C08L83/14; C08L45/00; C08G77/00;  
C08L63/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L83/05;  
C08G77/38; C08L45/00; C08L63/00****- European:** C08G77/50; C08L83/14**Application number:** JP19930342689 19931203**Priority number(s):** US19930141653 19931026; US19920983450 19921203**Also published as:**EP0600512 (A2)  
JP2006152316 (A)  
EP0600512 (A3)  
CA2110610 (A1)  
BR9304944 (A)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for JP6263989

Abstract of corresponding document: **EP0600512**

Curable compositions including epoxy-functional compounds and polyenes, as well as cyclic polysiloxanes, and/or tetrahedral siloxysilanes, and/or linear polysiloxanes; along with, or instead of these polyenes and silicon compositions, crosslinkable prepolymers prepared from such polyenes and silicon compounds may be included. A curing agent, and yet additionally, a curing accelerator, may also be included. These compositions can be thermally cured, in the presence of hydrosilation catalysts.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263989

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/05	L R Y	8319-4 J		
C 0 8 G 77/38	N U F	8319-4 J		
C 0 8 L 45/00	L K B	7921-4 J		
63/00	N J M	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数57 書面 (全 23 頁)

(21)出願番号	特願平5-342689	(71)出願人	591020249 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド HERCULES INCORPORATED アメリカ合衆国デラウェア州19894-0001, ウィルミントン, ノース・マーケット・スト リート 1313 ハーキュリーズ・プラザ
(22)出願日	平成5年(1993)12月3日	(72)発明者	ジョン・ケネス・バード アメリカ合衆国デラウェア州19808, ウィ ルミントン, ブランディワイン・スプリン グス・マナー, アディソン・ドライブ 3210
(31)優先権主張番号	9 8 3 4 5 0	(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外5名) 最終頁に続く
(32)優先日	1992年12月3日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		
(31)優先権主張番号	1 4 1 6 5 3		
(32)優先日	1993年10月26日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 硬化可能な組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 架橋可能なプレポリマー類に、エポキシ官能性化合物、エポキシ官能性化合物および硬化剤、あるいは、エポキシ官能性化合物と硬化剤および硬化促進剤を配合することにより、その硬化された組成物により優れた機械的性質を付与する。

【構成】 (a) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するポリエン、(b) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性≡S i H基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、ここでポリエンとシリコン化合物の少なくとも一方は2以上のヒドロシレーション反応性のサイトを有し、(c) 少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物、を含む硬化可能な組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するポリエン、(b) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、

ここでポリエンとシリコン化合物の少なくとも一方は2以上のヒドロシレーション反応性のサイトを有し、

(c) 少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物、を含む硬化可能な組成物。

【請求項2】ポリエンが、(a) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する初期ポリエンと、(b) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物との反応生成物を含み、

初期ポリエン中のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合と、少なくとも1つのシリコン化合物中の $\equiv SiH$ 基との比率が、少なくとも約1.8:1である、請求項1記載の硬化可能な組成物。

【請求項3】ヒドロシレーション触媒をさらに含む、請求項1記載の硬化可能な組成物。

【請求項4】(a) ポリエンが多環式ポリエンからなる群より選ばれた少なくとも1つのメンバーを含み、

(b) シリコン化合物が以下の化合物からなる群より選ばれたメンバーの少なくとも1つを含み、(i) 以下の構造式を有する環状ポリシロキサン類、

【化1】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキルまたはアルコキシ基、または置換若しくは非置換の芳香族若しくはアールオキシ基であり、nは2から約20の整数であり、少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、

(ii) 以下の構造式を有するテトラヘドラルシロキシシラン類、

【化2】Rは上記の通りであり、分子中の少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、

および、(iii) 以下の構造式を有する直鎖ポリシロキサン類、

【化3】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基であり、少なくとも2つのRは水素であり、mは約0から約1000の整数である、(i) ポリエン中のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合と(ii) シリコン化合物中の $\equiv SiH$ 基との比率が約0.1:1から約1.5:1である、請求項1記載の硬化可能な組成物。

【請求項5】(a) ポリエンがシクロペンタジエンオリゴマー類、およびそれらの置換誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1つの多環式ポリエンを含み、(b) シリコン化合物が複数種のメチルヒドロシクロシロキサン類を含む、請求項4記載の硬化可能な組成物。

【請求項6】ポリエンがジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、およびメチルジシクロペンタジエン類からなる群より選ばれた少なくとも1つの多環式ポリエンである、請求項5記載の硬化可能な組成物。

【請求項7】(a) ポリエンがシクロペンタジエンオリゴマー類、およびそれらの置換誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1つの多環式ポリエンを含み、(b) シリコン化合物が以下の構造式で表される直鎖ポリシロキサンからなる群より選ばれた少なくとも1つのメンバーを含む、

請求項4記載の硬化可能な組成物：

【化4】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基であり、少なくとも3つのRは水素であり、mは約0から約1000の整数である、

【請求項8】ポリエンがジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、およびメチルジシクロペンタジエン類からなる群より選ばれた少なくとも1つのメンバーを含む、請求項7記載の硬化可能な組成物。

【請求項9】少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物が、さらに少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する、請求項1記載の硬化可能な組成物。

【請求項10】硬化剤をさらに含む、請求項1記載の硬化可能な組成物。

【請求項11】硬化剤がポリカルボン酸無水物を含む、請求項10記載の硬化可能な組成物。

【請求項12】硬化促進剤をさらに含む、請求項10記載の硬化可能な組成物。

【請求項13】硬化剤がアミン類を含む、請求項10記載の硬化可能な組成物。

【請求項14】請求項1から13のいずれか1項記載の硬化可能な組成物を、ポリエンとシリコン化合物が架橋し、少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物が開環重合するのに適した条件に置くことにより得られる硬化した組成物。

【請求項15】(a) 以下の化合物のヒドロシレーション反応生成物を含む架橋可能な有機シリコンプレポリマー、(i) 少なくとも2以上のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するポリエン、および、(ii) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキ

サン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、ここでポリエンとシリコン化合物の少なくとも一方は2つのヒドロシレーション反応性のサイトを有する、

(b) 少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物、を含む硬化可能な組成物。

【請求項16】請求項15記載の硬化可能な組成物であって、ポリエンが、(a) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する初期ポリエンと、(b) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物との反応生成物を含む、

初期ポリエン中のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合と、少なくとも1つのシリコン化合物中の $\equiv SiH$ 基との比率が、少なくとも約1.8:1である、前記の硬化可能な組成物。

【請求項17】ヒドロシレーション触媒をさらに含む、請求項15記載の硬化可能な組成物。

【請求項18】(a) ポリエンが多環式ポリエンからなる群より選ばれた少なくとも1つのメンバーを含む、

(b) シリコン化合物が以下の化合物からなる群より選ばれたメンバーの少なくとも1つを含む、(i) 以下の構造式を有する環状ポリシロキサン類、

【化5】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキルまたはアルコキシ基、または置換若しくは非置換の芳香族若しくはアールオキシ基であり、nは2から約20の整数であり、少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、

(ii) 以下の構造式を有するテトラヘドラルシロキシシラン類、

【化6】Rは上記の通りであり、分子中の少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、

および、(iii) 以下の構造式を有する直鎖ポリシロキサン類、

【化7】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基であり、少なくとも2つのRは水素であり、mは約0から約1000の整数である、(i) ポリエン中のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合と(ii) シリコン化合物中の $\equiv SiH$ 基との比率が約0.1:1から約1.5:1である、請求項15記載の硬化可能な組成物。

【請求項19】(a) ポリエンがシクロペンタジエンオリゴマー類、およびそれらの置換誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1つの多環式ポリエンを含む、

(b) シリコン化合物が複数種のメチルヒドロシクロシ

ロキサン類を含む、請求項18記載の硬化可能な組成物。

【請求項20】ポリエンがジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、およびメチルジシクロペンタジエン類からなる群より選ばれた少なくとも1つの多環式ポリエンである、請求項19記載の硬化可能な組成物。

【請求項21】(a) ポリエンがシクロペンタジエンオリゴマー類、およびそれらの置換誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1つの多環式ポリエンを含む、

(b) シリコン化合物が以下の構造式で表される直鎖ポリシロキサン類からなる群より選ばれた少なくとも1つのメンバーを含む、請求項18記載の硬化可能な組成物：

【化8】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基であり、少なくとも3つのRは水素であり、mは約0から約1000の整数である、

【請求項22】ポリエンがジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、およびメチルジシクロペンタジエン類からなる群より選ばれた少なくとも1つのメンバーを含む、請求項21記載の硬化可能な組成物。

【請求項23】少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物が、さらに少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する、請求項15記載の硬化可能な組成物。

【請求項24】硬化剤をさらに含む、請求項15記載の硬化可能な組成物。

【請求項25】硬化剤がポリカルボン酸無水物を含む、請求項24記載の硬化可能な組成物。

【請求項26】硬化促進剤をさらに含む、請求項24記載の硬化可能な組成物。

【請求項27】硬化剤がアミン類を含む請求項24記載の硬化可能な組成物。

【請求項28】請求項15から27のいずれか1項記載の硬化可能な組成物を、ポリエンとシリコン化合物が架橋し、少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物が開環重合するのに適した条件に置くことにより得られる硬化した組成物。

【請求項29】硬化可能な組成物を、ポリエンとシリコン化合物が架橋し、少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物が開環重合するのに適した条件に置くことを含む、請求項14記載の硬化した組成物の製造方法。

【請求項30】硬化可能な組成物を、架橋可能な有機シリコンプレポリマーが架橋し、少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物が開環重合するのに適した条件に置くことを含む、請求項28記載の硬化した組成物の製造方法。

【請求項31】硬化可能な組成物を熱硬化させる、請求



項30記載の製造方法。

【請求項32】(a)少なくとも3つのヒドロシレーション反応性≡SiH基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、(b)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物、および、(c)硬化剤を含む硬化可能な組成物。

【請求項33】ヒドロシレーション触媒をさらに含む、請求項32記載の硬化可能な組成物。

【請求項34】シリコン化合物が以下の化合物からなる群より選ばれたメンバーの少なくとも1つを含み、

(a)以下の構造式を有する環状ポリシロキサン類、

【化9】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキルまたはアルコキシ基、または置換若しくは非置換の芳香族若しくはアリアルオキシ基であり、nは2から約20の整数であり、少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、

(b)以下の構造式を有するテトラヘドラルシロキシラン類、

【化10】Rは上記の通りであり、分子中の少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、

および、(c)以下の構造式を有する直鎖ポリシロキサン類、

【化11】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基であり、少なくとも2つのRは水素であり、mは約0から約1000の整数である、

組成物が少なくともシリコン化合物のヒドロシレーション反応性≡SiH基のヒドロシレーションが実質的に完了するのに十分な量の、少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物を含む、請求項32記載の硬化可能な組成物。

【請求項35】(a)シリコン化合物が複数種のメチルヒドロシクロシロキサン類を含み、(b)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物が、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドおよびアリルグリシジルエーテルからなる群より選ばれる、請求項34記載の硬化可能な組成物。

【請求項36】硬化促進剤をさらに含む、請求項32記載の硬化可能な組成物。

【請求項37】請求項32記載の硬化可能な組成物を、

(a)(i)シリコン化合物と、(ii)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物とがヒドロ

シレーション反応をし、かつ(b)エポキシ官能基が開環重合する条件下に置くことにより得られる硬化した組成物。

【請求項38】(a)以下の化合物のヒドロシレーション反応生成物を含むエポキシ置換シリコン化合物、

(i)少なくとも3つのヒドロシレーション反応性≡SiH基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、および(ii)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物、および、(b)硬化剤、を含む硬化可能な組成物。

【請求項39】ヒドロシレーション触媒をさらに含む、請求項38記載の硬化可能な組成物。

【請求項40】シリコン化合物が以下の化合物からなる群より選ばれたメンバーの少なくとも1つを含み、

(a)以下の構造式を有する環状ポリシロキサン類、

【化12】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキルまたはアルコキシ基、または置換若しくは非置換の芳香族若しくはアリアルオキシ基であり、nは2から約20の整数であり、少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、(b)以下の構造式を有するテトラヘドラルシロキシラン類、

【化13】Rは上記の通りであり、分子中の少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、

および、(c)以下の構造式を有する直鎖ポリシロキサン類、

【化14】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基であり、少なくとも2つのRは水素であり、mは約0から約1000の整数である、

組成物が少なくともシリコン化合物のヒドロシレーション反応性≡SiH基のヒドロシレーションが実質的に完了するのに十分な量の、少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物を含む、それによりエポキシ置換シリコン化合物が少なくとも実質的に完全にエポキシ置換される、請求項38記載の硬化可能な組成物。

【請求項41】(a)シリコン化合物が複数種のメチルヒドロシクロシロキサン類を含み、(b)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物が、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドおよびアリルグリシジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1つのメンバーを含む、請求項40記載の硬化可能な組成物。

【請求項42】硬化促進剤をさらに含む、請求項38記

10

20

30

40

50

載の硬化可能な組成物。

【請求項43】請求項38記載の硬化可能な組成物を、エポキシ官能基が開環重合する条件下に置くことにより得られる硬化した組成物。

【請求項44】(a)以下の化合物のヒドロシレーション反応生成物を含む、一部エポキシ置換され、ヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物、

(i)少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、および(i)

ii)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物、ここで、少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物の量は、ヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物を部分的にヒドロシレーションするに十分な量である、および、(b)少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するポリエン、を含む硬化可能な組成物。

【請求項45】ヒドロシレーション触媒をさらに含む、請求項44記載の硬化可能な組成物。

【請求項46】(a)ポリエンが多環式ポリエンからなる群より選ばれた少なくとも1つのメンバーを含み、

(b)シリコン化合物が以下の化合物からなる群より選ばれた少なくとも1つのメンバーを含み、(i)以下の構造式を有する環状ポリシロキサン類、

【化15】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキルまたはアルコキシ基、または置換若しくは非置換の芳香族若しくはアリーロキシ基であり、nは2から約20の整数であり、少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、(ii)以下の構造式を有するテトラヘドラルシロキシシラン類、

【化16】Rは上記の通りであり、分子中の少なくとも2つの珪素原子についてRは水素である、

および、(iii)以下の構造式を有する直鎖ポリシロキサン類、

【化17】Rは同一または異なるものであり、水素、または飽和の置換若しくは非置換のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基であり、少なくとも2つのRは水素であり、mは約0から約1000の整数である、

少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物との反応で未反応のまま残された、部分的にエポキシ置換されたシリコン化合物のヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ のヒドロシレーション反応が少なくとも実質

的に完了するのに十分な量のポリエンを該組成物が含む、請求項44記載の前記の硬化可能な組成物。

【請求項47】(a)ジシクロペンタジエンを含むポリエン、(b)複数種のメチルヒドロシクロシロキサン類を含むシリコン化合物、および、(c)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物であって、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドおよびアリルグリシジルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも1つのメンバーを含む、請求項46記載の硬化可能な組成物。

【請求項48】(a)少なくとも3つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、

(b)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物、

(c)硬化剤、および、

(d)ヒドロシレーション触媒を含む混合物から硬化した組成物を製造する方法であって、(i)シリコン化合物と、少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物とがヒドロシレーション反応をし、かつ(i)エポキシ官能基が開環重合するのに適当な条件下に該混合物を置くことを含む、前記の製造方法。

【請求項49】(a)シリコン化合物が複数種のメチルヒドロシクロシロキサン類を含み、(b)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物が、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドおよびアリルグリシジルエーテルからなる群より選ばれたメンバーを含み、該混合物が、少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物を、シリコン化合物のヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基のヒドロシレーション反応を少なくとも実質的に完了させるに十分な量含む、請求項48記載の製造方法。

【請求項50】混合物がさらに硬化促進剤を含む、請求項48記載の製造方法。

【請求項51】(a)以下の化合物のヒドロシレーション反応生成物を含むエポキシ置換シリコン化合物、

(i)少なくとも3つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、(ii)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロ

シレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物、および、(b)硬化剤、を含む混合物から硬化した組成物を製造する方法であって、エポキシ官能基が開環重合をするのに適当な条件下に該混合物を置くことを含む、前記の製造方法。

【請求項52】(a)シリコン化合物、および、(b)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物を、ヒドロシレーション反応触媒の存在下でヒドロシレーション反応をさせ、エポキシ置換シリコン化合物を製造する予備的な工程を含む、請求項51記載の製造方法。

【請求項53】(a)シリコン化合物が複数種のメチルヒドロシクロシロキサン類を含み、(b)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物が、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドおよびアリルグリシジルエーテルからなる群より選ばれるメンバーを含み、少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物の量が、少なくともシリコン化合物のヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基のヒドロシレーションが実質的に完了するのに十分な量であり、それによりエポキシ置換シリコン化合物が少なくとも実質的に完全にエポキシ置換される、請求項51記載の製造方法。

【請求項54】該混合物が、さらに硬化促進剤を含む、請求項51記載の製造方法。

【請求項55】(a)以下の化合物のヒドロシレーション反応生成物を含む、ヒドロシレーション反応性の $\equiv SiH$ 基を有する部分的にエポキシ置換されたシリコン化合物、(i)少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、(ii)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物、

(b)少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するポリエン、および、

(c)ヒドロシレーション反応触媒、  
ここで、少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物の量が、シリコン化合物のヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を部分的にヒドロシレーションするのに十分な量である、を含む混合物から硬化した組成物を製造する方法であって、  
部分的にエポキシ置換されたシリコン化合物とポリエンがヒドロシレーション反応をするような条件下に、該混合物を置くことを含む、前記の製造方法。

【請求項56】(a)シリコン化合物、および、(b)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物を、ヒドロシレーション反応触媒の存在下でヒドロシレーション反応をさせ、エポキシ置換シリコン化合物を製造する予備的な工程を含む、請求項55記載の製造方法。

【請求項57】(a)ポリエンが複数種のシクロペンタジエンオリゴマー類を含み、(b)シリコン化合物が複数種のメチルヒドロシクロシロキサン類を含み、(c)少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物が、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドおよびアリルグリシジルエーテルからなる群より選ばれるメンバーを含み、ポリエンの量が、少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物との反応で未反応のまま残された、部分的にエポキシ置換されたシリコン化合物のヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ のヒドロシレーション反応が少なくとも実質的に完了するのに十分な量である、請求項56記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な硬化可能なおよび硬化された有機シリコン組成物に関し、また、これら組成物を製造するための方法に関する。

【0002】LEIBFRIED '779, 米国特許No. 4,900,779, LEIBFRIED '731, 米国特許No. 4,902,731, LEIBFRIED '134, 米国特許No. 5,077,134およびBARD et al. '360, 米国特許No. 5,008,360は、多環式炭化水素残基と、炭素を介してケイ素結合に結合した環状ポリシロキサン類もしくはシロキシシラン残基とを交互させた構造の架橋された有機シリコンポリマー類および架橋可能な有機シリコンプレポリマー類を開示している。COWANの米国特許No. 4,877,820は、多環式ポリエン類から誘導される炭化水素残基と反応したそれらのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基少なくとも30%を有する架橋可能なおよび架橋された直鎖ポリ(オルガノヒドロシロキサン)プレポリマー類およびポリマー類を開示している。

【0003】エポキシ官能性化合物、同じくエポキシ官能性化合物および硬化剤、ならびに、エポキシ官能性化合物と硬化剤および硬化促進剤との、架橋可能なプレポリマー類、例えば、上記考察されたものとの配合、および、架橋されたポリマー類の調製における配合、例えば、上記考察されたものは、このような成分を存在させない時に生ずる性質よりも優れた機械的な性質を硬化された組成物に付与することを発見した。改良される機械的な性質としては、より高モジュラス、より低熱膨張、およびより良好な接着性が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、架橋可能なプレポリマー類に、エポキシ官能性化合物、エポキシ官能性化合物および硬化剤、あるいは、エポキシ官能性化合物と硬化剤および硬化促進剤を配合することにより、その硬化された組成物により優れた機械的性質を付与することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1の実施態様において、ポリエー、ケイ素化合物、および、少なくとも1つのエポキシ官能価と、要すれば、少なくとも1つのヒドロシレーション(hydrosilation)反応性二重結合とを含む化合物を含有する硬化可能な組成物に係る。ポリエーは、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有し、他方、ケイ素化合物は、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有し、環状ポリシロキサン類、直鎖ポリシロキサン類およびテトラヘドラルシロキシシロキサン類からなる群から選択される少なくとも1つのメンバーを含み、さらに、ポリエーおよびケイ素化合物の少なくとも1つは、2個以上のヒドロシレーション反応部位を有する。

【0006】本発明は、さらに、第2の実施態様において、上記したケイ素およびエポキシ官能性化合物に加えて、硬化剤を含有する硬化可能な組成物に係る。ここで、エポキシ官能性化合物は、少なくとも1個のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する。

【0007】この第2の実施態様において、ケイ素化合物は、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有する。本第2の実施態様の変形例としては、上記したケイ素およびエポキシ官能性化合物がこれら2つの反応体のヒドロシレーション生成物としてエポキシ置換ケイ素化合物の形態で硬化可能な組成物に付与される。

【0008】第3の実施態様においては、本発明は、前述したようなポリエーと、つい先程上記したようなエポキシ置換ケイ素化合物であるが、その一部のみをエポキシ置換されたエポキシ置換ケイ素化合物とを含む硬化可能な組成物に係る。ここで、エポキシ官能性化合物の量は、ケイ素化合物ヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基の一部ヒドロシレーションにのみ十分な量である。

【0009】本発明は、さらに、第4の実施態様において、架橋可能な有機シリコンプレポリマーと、少なくとも1つのエポキシ官能価を含み、少なくとも1個のヒドロシレーション反応性二重結合を有するか、あるいは、有しない、化合物とを含む硬化可能な組成物に係る。このような架橋可能な有機シリコンプレポリマー類は、好ましくは、上記したように、ポリエーとケイ素化合物とのヒドロシレーション反応生成物を含む。

【0010】本発明は、さらに、前述の実施態様の1つに従い、硬化可能な組成物をヒドロシレーション、および/または、開環重合を行うのに適当な条件に付し、少

なくとも1つのエポキシ官能価を含む化合物の開環重合を行うとともに、架橋、例えば、ポリエーとケイ素化合物との架橋(第1の実施態様)、または、プレポリマーの架橋(第4の実施態様)を付与することにより生ずる硬化された組成物に係る。

【0011】本発明は、なおさらに、前述の実施態様の一つに従い、少なくとも1つのエポキシ官能価を含む化合物、および、さらには、ヒドロシレーション触媒とともに、硬化可能な組成物を含むブレンド、例えば、ポリエーとケイ素化合物とを含む(第1の実施態様)か、または、プレポリマーを含む(第4の実施態様)を含むブレンドから硬化された組成物を製造する方法に係る。この方法においては、ブレンドは、ヒドロシレーションおよび/または開環重合を行うのに適当な条件に付され、少なくとも1つのエポキシ官能価を含む化合物の開環重合を行うとともに、架橋、例えば、ポリエーとケイ素化合物との架橋もしくは少なくとも実質的な架橋(第1の実施例における)か、または、架橋可能なプレポリマーの架橋(第4の実施例における)を生ずる。

【0012】本明細書で使用される“ポリエー(polyene)”という用語は、少なくとも2個の炭素-炭素二重結合を有する分子をいう。

【0013】本明細書で使用される“ポリマー(polymer)”という用語は、プレポリマー類、例えば、架橋可能なプレポリマー類、およびポリマー類、例えば、架橋されたポリマー類を包含する。

【0014】本明細書で使用する“プレポリマー(prepolymer)”という用語は、一部硬化されたが、そのゲル点まであるいはそのゲル点を越えては硬化されておらず、典型的には使用可能な $\equiv SiH$ 基の5~80%が反応しており、ポリ(オルガノヒドロシロキサン)プレポリマーの場合には、後述するように、このような反応した基が90%以下である液体または固体のヒドロシレーション架橋可能な組成物全てをいう。ここで、ゲル点とは、材料を加熱した時に、その材料がもはや流動しなくなり、もはや有機溶剤に溶解しなくなる点である。

【0015】本明細書で使用する“架橋されたポリマー(crosslinked polymer)”という用語は、“プレポリマー”という用語について上述したように、上記ゲル点まで、または、ゲル点を越えてヒドロシレーション架橋可能な組成物を硬化させる生成物を包含するものである。この用語は、さらに、架橋されたポリマー類および少なくとも実質的に架橋されたポリマー類をも包含する。

【0016】本明細書で使用する“架橋(crosslinking)”という用語は、特に、本発明の方法のコンテキストにおいて、十分に架橋を行うこと、および、少なくとも実質的に架橋を行うことを包含する。

【0017】本発明に適当なポリエー類とは、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するものを含む。このようなポリエー類として好ま

10

20

30

40

50

しいものとしては、多環式ポリエン類があり、LEIBFRIED '779, LEIBFRIED '731, BARD et al. '360およびLEIBFRIED '809, 米国特許No. 5,013,809に開示されているようなものが挙げられる。

【0018】特に適当な多環式ポリエン類は、少なくとも2個の非芳香族性炭素-炭素二重結合をそれらの環内に有する多環式炭化水素化合物である。典型的な化合物としては、シクロペンタジエンオリゴマー類（例えば、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエンおよびテトラシクロペンタジエン）、ピシクロヘプタジエン（すなわち、ノルボルナジエン）およびそのシクロペンタジエンとのダイールス-アルダー（Diels-Alder）オリゴマー類（例えば、ジメタノヘキサヒドロナフタレン）、ノルボルナジエンダイマー、ヘキサヒドロナフタレンが挙げられ、前述のいずれかのオリゴマー類の置換誘導体、例えば、メチルジシクロペンタジエン類も含めてシクロペンタジエンオリゴマー類の置換誘導体もまた適当である。ジシクロペンタジエン（本明細書中では、DCPDとも称する）が好ましい。2種以上の多環式ポリエン類を組み合わせ使用することもできる。

【0019】本発明のケイ素化合物としては、2個以上のケイ素に結合した水素原子、特に、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性≡SiH基を有する、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類および直鎖ポリシロキサン類が挙げられる。2種以上の適当なケイ素化合物を組み合わせ使用することもできる。特に、一以上の上記環状ポリシロキサン類および/または一以上の上記テトラヘドラルシロキシシラン類および/または一以上の上記直鎖ポリシロキサン類を使用することができる。

【0020】適当な上記ケイ素化合物としては、LEIBFRIED '779, LEIBFRIED '731, LEIBFRIED '134, LEIBFRIED '809, COWAN, およびBARD et al. '360, ならびに、LAMOREAUX '432, 米国特許No. 3,197,432, LAMOREAUX '433, 米国特許No. 3,197,433およびLAMOREAUX '936, 米国特許No. 3,438,936に開示されているものが挙げられる。

【0021】適当な環状ポリシロキサン類としては、一般式：

【化18】〔式中、Rは、同一であっても、異なってもよく、水素、または、飽和置換もしくは非置換アルキル、または、アルコキシ基、あるいは、置換もしくは非置換芳香族またはアリールオキシ基であり、nは、2〜約20の整数であり、Rは、分子中の少なくとも2個のケイ素原子において、水素である。〕を有するものが挙げられる。

【0022】メチルヒドロシクロシロキサン類（本明細書中で、MHCSとも称す）およびその混合物は、適当なこのような環状ポリシロキサン類である。例としては、例えば、テトラオクチルシクロテトラシロキサン、

および、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン；テトラ-およびペンタ-メチルシクロテトラシロキサン；テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-およびヘプタ-メチルシクロペンタシロキサン；テトラ-、ペンタ-およびヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサンおよびテトラフェニルシクロテトラシロキサンが挙げられる。1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサンおよび1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、または、これらのブレンドが好ましい。

【0023】最も好ましくは、ケイ素化合物は、複数のメチルヒドロシクロシロキサン類を含む。特に、過半の場合において、使用されるものは、実際、nが広範に変化する多数の種の混合物であり、以後、MHCSとは、このような混合物であるということができる。

【0024】一般に、市販されているMHCS混合物は、約20%以下（より純粋な形態においては、2%程度）の低分子量直鎖メチルヒドロシロキサン類、例えば、ヘプタメチルヒドロシロキサン、オクタメチルヒドロシロキサン等を含有する。一つの適当な市販混合物は、かつてはPetrarch, Bristol, PAに所在したHuls Americaから入手されるHuls M8830 MHCSである。

【0025】テトラヘドラルシロキシシラン類は、一般式：

【化19】〔式中、Rは、上記定義通りであり、分子中の少なくとも2個のケイ素原子上で水素である。〕によって表される。

【0026】例としては、例えば、テトラキスジメチルシロキシシラン、テトラキスジフェニルシロキシシランおよびテトラキスジエチルシロキシシランが挙げられる。テトラキスジメチルシロキシシランは、最もよく知られ、かつ、この群のなかで、好ましい種である。

【0027】適当な直鎖ポリシロキサン類としては、一般式：

【化20】〔式中、Rは、同一であっても、異なってもよく、水素、または、置換もしくは非置換飽和アルキル基、または、置換もしくは非置換フェニル基であり、少なくとも2個のRが水素であり、mは、約0〜1000の整数である。〕を有するものが挙げられる。

【0028】適当な上記直鎖ポリシロキサン類としては、一般式：

【化21】〔式中、nは、0〜1000であり、Rは、アルキルまたはアリール、好ましくは、LEIBFRIED '134およびLEIBFRIED '809に開示されているように、メチルまたはフェニルである。〕を有する直鎖で短い鎖の≡SiH末端ポリシロキサン類が挙げられる。

【0029】これらの直鎖で、かつ、短い鎖の≡SiH末端ポリシロキサン類は、硬化された組成物に柔軟性を付与し、エラストマーを製造するために使用することが

できる。このようなポリシロキサン類の例としては、ジシロキサン類、トリシロキサン類、および、その他の短いシロキサンオリゴマー類、例えば、ヘキサメチルトリシロキサンが、低粘度、特に、低粘度が最も望まれるトランスファー成形用に有用である。

【0030】またさらに適当な直鎖ポリシロキサン類は、一般式：

【化22】〔式中、Rは、置換もしくは非置換飽和アルキル基または置換もしくは非置換フェニル基であり、Rの1%もしくは約1%~50%もしくは約50%、さらに好ましくは、Rの5%もしくは約5%~50%もしくは約50%は、水素であり、mは、5もしくは約5~1000もしくは約1000の整数、好ましくは、3もしくは約3~100もしくは約100の整数、さらに好ましくは、5もしくは約5~100もしくは約100の整数であり、mの最大値は、最も好ましくは、約60である。〕を有する直鎖ポリ（オルガノヒドロシロキサン）類である。

【0031】典型的な直鎖ポリ（オルガノヒドロシロキサン）類としては、トリメチルシロキシ末端メチルヒドロポリシロキサン、トリメチルシロキシ末端ジメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、ジメチルシロキシ末端ジメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、ジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン、トリメチルシロキシ末端メチルオクチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、ジメチルシロキシ末端フェニルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端メチルシアノプロピルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端3,3,3-トリフルオロプロピルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端3-アミノプロピルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端2-フェニルエチルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、および、トリメチルシロキシ末端2-(4-メチルフェニル)-エチルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマーが挙げられる。

【0032】使用することのできるポリ（オルガノヒドロシロキサン）類としては、CONANにおいて開示されたものが挙げられる。

【0033】少なくとも一つのエポキシ官能基を含む化合物（これらの化合物は、本明細書ではまた、エポキシ官能性化合物とも称する）としては、少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物、例えば、モノマー類および樹脂類、および、エポキシ官能基を有するこれらのポリマーが挙げられ、これらは、このような官能基および官能基を介して開環重合を受け、2種以上のこのようなエポキシ官能性化合物は、組合わせて使用することができる。適当なエポキシ官能性化合物であるエポキシ樹

脂は、ZAHIRの米国特許No. 4,954,580に開示されているものである。

【0034】適当なエポキシ官能性化合物は、エポキシオクテン、ブタジエンモノオキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（Ciba Geigy Corporation, Hawthorne, NYからCY 179として入手可能）、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシル）アジベート（Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc., Danbury, CTからERL 4299として入手可能）、および、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-5,5-スビロ-3,4-エポキシシクロヘキサン-メタジオキサン（Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc.からERL 4234として入手可能）が挙げられる。

【0035】さらに他の適切なエポキシ官能性化合物としては以下のようなものが挙げられる：

— エポキシノボラック樹脂（例えば、好ましくは約600~1000の分子量を有するフェノール-ホルムアルデヒドコポリマー（例えば、ミシガン州ミッドランドのダウケミカル社とダウプラスチック社から市販されている平均分子量が約680のDEN 431）やフェノール-ジシクロペンタジエンコポリマーのグリシジルエーテル、およびクレゾール-ホルムアルデヒドコポリマーのグリシジルエーテル）；

— ポリグリコールエポキシ樹脂（例えば、ポリアルキルオキシドのグリシジルエーテル）；

【0036】— 脂環式エポキシド（例えば、ビニルシクロヘキサンモノオキシド（VCMO, ユニオン・カーバイド・ケミカルズ社およびプラスチック・カンパニー社から市販）、ビニルシクロヘキサンジオキシド（ERL 4206として市販、本品もユニオン・カーバイド・ケミカルズおよびプラスチック・カンパニーから市販）、リモネンオキシド（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社から市販）、リモネンジオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシド、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルアクリレート、ジシクロペンタジエンモノオキシド、およびジシクロペンタジエンジオキシド）；

【0037】— グリシジル置換アミン（例えば、テトラグリシジルメチレンジアニリン、テトラグリシジルジアミノベンゼン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4,4'-メチレンビスベンゼンアミン、およびトリグリシジルイソシアヌレート）；

— ビスフェノールAのグリシジルエーテル（本化合物は式

【化23】を有し、ダウプラスチック社とダウケミカル社からDER 332として市販されている）、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテル、およびビスフェノールFのグリシジルエーテル；

— フェノール-DCPDコポリマーのグリシジルエー



テル（例えば、式

【化24】を有して、ダウプラスチック社とダウケミカル社から市販されている平均分子量が約620のTactix556）；

— ダウプラスチック社とダウケミカル社から市販されているDER-500シリーズのエポキシ樹脂（本化合物は、臭素化ビスフェノールAをベースとした固体エポキシ樹脂である）；

【0038】— ダウプラスチック社とダウケミカル社から市販されているDER-600シリーズのエポキシ樹脂（本化合物は、ビスフェノールAをベースとした固体エポキシ樹脂であって、nが1より大きい平均繰返し構造単位を有する）；

— ダウプラスチック社とダウケミカル社から市販のDEN-431（本化合物は、低粘度のエポキシノボラック樹脂である）；および

— エピクロロヒドリン-ビスフェノールAコポリマーのグリシジルエーテル。

本発明に適したエポキシ官能性化合物は、前述のような開環重合可能なエポキシ官能基もしくはエポキシ官能価の他に、少なくとも1つのヒドロシレーション反応性の炭素-炭素二重結合を含んでもよい。ビニル官能基やアリル官能基を有するエポキシ官能性化合物がこの範疇に含まれ、例えば上記の特定の脂環式エポキシド—すなわち、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、リモネンオキシド、リモネンジオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシド、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルアクリレート、グリシジルアクリレート、ジシクロペンタジエンモノオキシドなどがある。

【0039】本発明に適したさらに他のエポキシ官能性化合物は、ケイ素を含有したエポキシ官能性化合物〔すなわち、上記の少なくとも1つのヒドロシレーション反応性の炭素-炭素二重結合を有するエポキシ官能性化合物と、少なくとも1つのヒドロシレーション反応性の≡SiH基を有するケイ素化合物とのヒドロシレーション反応生成物〕である。こうしたケイ素含有エポキシ官能性化合物としては、ケイ素化合物が完全にエポキシ置換されているもの（すなわち、各≡SiH基がこのようなエポキシ官能性化合物と反応している）、ならびにケイ素化合物が部分的にだけエポキシ置換されているもの（このようなエポキシ官能性化合物に対して未反応の少なくとも1つの≡SiH基を有する）がある。

【0040】これらのケイ素含有エポキシ官能性化合物を作製するための適切なエポキシ官能性化合物は、上記のような少なくとも1つのヒドロシレーション反応性の炭素-炭素二重結合を有するエポキシ官能性化合物を含む。適切なケイ素化合物としては、上記のケイ素化合物も含めて、環状のポリシロキサン、四面体状のシロキシラン、および線状のポリシロキサンなどがある。さらに他のエポキシ官能性化合物としては、CRIVELLO

Oらによる「“ケイ素含有エポキシ樹脂の合成、特性決定、および光開始によるカチオン重合”、ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス：パートA：ポリマーケミストリー、Vol. 28, 479~503ページ（1990）」に開示されているケイ素含有エポキシ官能性化合物（例えば、モノマーやオリゴマー）がある。さらに、ZAHIRに明記されているエポキシシロキサンも含まれる。

【0041】特に好ましいのは、シクロヘキセンオキシド末端のシロキサン、グリシジル末端のシロキサン、シクロヘキセンオキシドで完全に置換された線状のヒドロシロキサン、シクロヘキセンオキシドで完全に置換された環状のヒドロシロキサン、シクロヘキセンオキシドで部分的に置換された線状のヒドロシロキサン、シクロヘキセンオキシドで部分的に置換された環状のヒドロシロキサン、グリシジルで完全に置換された線状のヒドロシロキサン、グリシジルで完全に置換された環状のヒドロシロキサン、グリシジルで部分的に置換された線状のヒドロシロキサン、およびグリシジルで部分的に置換された環状のヒドロシロキサンである。適切なケイ素含有エポキシ官能性化合物の特定の例としては、1, 3-ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル）テトラメチルジシロキサン（BTMDS）、式

【0042】

【化25】を有する1, 3, 5, 7-テトラメチル-テトラキス（3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル）シクロテトラシロキサン（D<sup>TM</sup>）、式

【化26】を有する、ビニルシクロヘキセンモノオキシドと線状ジメチルメチルヒドロシロキサンコポリマーとの完全にエポキシシクロヘキシル置換されたヒドロシレーション生成物（本生成物の分子量は約3200~4800、mは約20~40、そしてnは約6~11であり、線状ジメチルメチルヒドロシロキサンコポリマーは、ニュージャージー州PiscatawayのHuls American Inc. からPS123. 5として市販されている）、および式

【0043】

【化27】を有する、ビニルシクロヘキセンモノオキシドと線状フェニルメチルメチルヒドロシロキサンコポリマーとの完全にエポキシシクロヘキシル置換されたヒドロシレーション生成物（本生成物の分子量は約1800~2500、mは約2~7、そしてnは約6~11であり、線状フェニルメチルメチルヒドロシロキサンコポリマーはHuls American Inc. からPS129. 5として市販されている）。本明細書では、これら最後2つのヒドロシレーション生成物をそれぞれPS123. 5-VHCOおよびPS129. 5-VHCOと呼ぶ。ケイ素含有エポキシ官能性化合物を作製するための適切な方法は、CRIVELLOらによる前記文献、CRIVELLOらによる「遷移金属によって触

媒されるレジオ選択的な開環重合およびヒドロシレーション”, Macromol. Chem., Macromol-Symp., 54/55, p. 189~198 (1992)」、およびCRIVELLOらによる「“開環重合とヒドロシレーションのためのレジオ選択的なロジウム含有触媒”, ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス: パートA: ポリマーケミストリー, Vol. 30, p. 1~11 (1992)」に開示されている方法を含む。

【0044】本発明の硬化剤は、本発明のエポキシ官能性化合物の硬化を容易にするもの、具体的にはこのようなエポキシ化合物の開環重合を容易にするものである。特に好ましい実施態様では、このような硬化剤は、開環重合においてエポキシ官能性化合物と重合するような化合物である。このような硬化剤の2種以上を組み合わせ使用することもできる。適切な硬化剤としては、ZAHIRに開示されているものがある。適切な硬化剤の1種は無水物、特に、ナディック無水物(nadic anhydrides)(NA)、メチルナディック無水物(MNA、アルドリッチ社から市販)、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物(HHPA、ニュージャージー州Newarkのアンハイドライド・アンド・ケミカルズ社から市販)、メチルテトラヒドロフタル酸無水物(MTHPA、アンハイドライド・アンド・ケミカルズ社から市販)、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物(MHHPA、アンハイドライド・アンド・ケミカルズ社から市販)、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサクロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物(Chlorentic Anhydride—イリノイ州ローズモントのヴェルシコールケミカル社から市販)、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、マレイン酸無水物(MA、アルドリッチ社から市販)、コハク酸無水物(SA)、ノネニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物(DDSA、アンハイドライド・アンド・ケミカルズ社から市販)、ポリセバシン酸ポリ無水物、およびポリアゼライン酸ポリ無水物等のポリカルボン酸無水物である。

【0045】他の適切な硬化剤は、芳香族アミンや脂肪族アミン(例えば、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミン、および複素環式ポリアミン等)を含めたアミン類である。特に適切な例としては、1,4-シクロヘキサジエンビス(メチルアミン)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、N-アミノエチルピペラジン(AEP、アルドリッチ社から市販)、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、およびポリアミノスルホン(例えば、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS、チバガ

イギー社から市販)、4-アミノフェニルスルホン、および3-アミノフェニルスルホン]等がある。

【0046】さらに、エチレングリコール(EG、アルドリッチ社から市販)、ポリ(プロピレングリコール)、およびポリ(ビニルアルコール)等のポリオール類;ならびに約550~650の平均分子量を有するフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、約600~700の平均分子量を有するp-tert-ブチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、および約1200~1400の平均分子量を有するp-n-オクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂(これらはニューヨーク州シェネクタディのシェネクタディ・ケミカルズ社から、それぞれHRJ-2210, HRJ-2255, SP-1068として市販されている)等のフェノール-ホルムアルデヒド樹脂;なども適切な硬化剤である。さらにフェノール-ホルムアルデヒド樹脂に関しては、398の分子量を有するフェノール-ホルムアルデヒド樹脂(ニュージャージー州TeaneckのアジノモトUSA社からCG-125として市販)とCTUGアナミンとの組み合わせ物も適切である。

【0047】フェノール性ヒドロキシル基を含有した他の樹脂[レゾルシノールをベースとした樹脂やカチオン重合によって形成される樹脂(例えば、DCPD-フェノールコポリマー)]も使用することができる。さらに他の適切な樹脂としては、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂やユリア-ホルムアルデヒド樹脂がある。本発明においては、市販の異なる組成物を硬化剤として使用することもできる。こうした組成物の1つはAH-154であり、本品はアジノモトUSA社から市販されているジシアンジアミドタイプの配合物である。他の適切な組成物としては、アンカマイド(Ancamide)400(本品は、ポリアミド、ジエチルトリアミン、およびトリエチレンテトラミンの混合物である)、アンカマイド506(本品は、アミドアミン、イミダゾリン、およびテトラエチレンペンタアミンの混合物である)、およびアンカマイド1284(本品は、4,4'-メチレンジアニリンと1,3-ベンゼンジアミンとの混合物である)等がある。これらの配合物は、“バシフィック・アンカー・ケミカル、パフォーマンス・ケミカル部、エア-プロダクツ・アンド・ケミカルズ社、ペンシルバニア州アレンタウン”から市販されている。

【0048】さらに他の適切な硬化剤としては、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラロキサスピロ[5,5]ウンデカン(本品は、アジノモトUSA社からATUとして市販されている)、脂肪族ジヒドラジド[本品は、アジノモトUSA社からアジキューア(Ajicure)UDHとして市販されている]、およびメルカプト末端ポリサルファイド(本品は、イリノイ州シカゴのモートン・インタナショナル社からLP-540として市販されている)などがある。



硬化剤を使用する場合、1種以上の硬化促進剤(curing accelerator)や触媒作用性の硬化剤(catalytic curing agent)を存在させてもよい。適切な硬化促進剤としてはZAHIRに開示されているものがある。

【0049】適切な硬化促進剤の1種に、アミン類(特にジメチルアニリン)、そしてさらにはトリエチルアミンやオクチルジメチルアミン等の第三アミン類と、三フッ化ホウ素または三塩化ホウ素との錯体があり、1つの適切な例は、ジメチルアニリンと三フッ化ホウ素との錯体(BF<sub>3</sub>・DMA)(アルドリッチ社から市販)である。さらに、1, 1'-メチレンビス(3-メチルピペリジン)(MBMP, アルドリッチ社から市販)、ジメチルベンジルアミン(DMBA)、トリス-(ジメチルアミノメチル)フェノール(TDMAMP, アルドリッチ社から市販)、ヘキサメチレンテトラミン、および1, 6-ビス-(ジメチルアミノ)ヘキサン等の第三アミン; N-4-クロロフェニル-N', N'-ジメチル尿素(モヌロン)、N-3-クロロ-4-メチルフェニル-N', N'-ジメチル尿素(クロロトルロン)、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N', N'-ジメチル尿素、N-(2-ヒドロキシ-4-ニトロフェニル)-N', N'-ジメチル尿素、およびアミキュアー(Amicure)UR2T(置換尿素配合物、バシフィック・アンカー・ケミカル社から市販)等の尿素誘導体; ならびにイミダゾール、ベンズイミダゾール、1-メチルイミダゾール、3-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール(1, 2-DMI, アルドリッチ社から市販)、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2, 4-EMI, アルドリッチ社から市販)、1-ビニルイミダゾール(1-VI, アルドリッチ社から市販)、2-ビニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2-フェニルイミダゾール、および1-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2-フェニルイミダゾール等の置換もしくは非置換イミダゾール類も適切である。プレポリマーが使用される場合は、有機ホスフィンを硬化促進剤として使用することができ、トリフェニルホスフィンが適切な例である。

【0050】本発明の硬化可能なブレンド物の硬化を起こさせ、これによって最終硬化生成物を得るために、ヒドロシレーション触媒を配合することができる。例えば、この触媒は、≡SiH基とそのための炭素-炭素二重結合が存在する場合、あるいは条件がヒドロシレーションを起こさせるのに適している場合、ヒドロシレーション反応を容易にする。さらに、エポキシ官能価を介しての開環重合が硬化メカニズムとして作用する場合、ヒドロシレーション触媒と有効な≡SiH基は(これら両方が本目的に対して十分に存在しているならば)、エポキシの硬化を触媒するよう協同的に作用する。こうした

作用の態様については、CRIVELLOらによる「“遷移金属によって触媒されるレジオ選択的な開環重合およびヒドロシレーション”, Macromol. Chem., Macromol-Symp., 54/55, p. 189~198 (1992)」、CRIVELLOらによる「“開環重合のための新規な白金含有開始剤”, ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス: パートA: ポリマーケミストリー, Vol. 29, p. 1853~1863 (1991)」、およびCRIVELLOらによる「“開環重合のための新規な白金開始剤”, ポリマープレプリント, Vol. 32, p. 338~339 (1991)」に説明されている。開環重合は、これら文献の説明にしたがって行うことができる。

【0051】使用された場合、ヒドロシレーション触媒は、硬化可能なブレンドの総重量に基づいて約5-60 ppmの量提供されることが好ましい。指示されたように十分量の≡SiH基およびヒドロシレーション触媒が開環重合を触媒化するために存在する場合、それから同様に重合が起る十分なエポキシ官能性が存在するならば、このような重合は硬化剤の不存在においてでさえ起るだろう。この点において、指示されたように又その開環重合を触媒化するために十分量の≡SiH基及びヒドロシレーション触媒がたとえ存在していたとしても、このような硬化剤および任意に加えて硬化促進剤の存在は本発明の範囲内であることは注目される。

【0052】ヒドロシレーション触媒は、第VIII族元素の金属及び錯体を含む好ましいヒドロシレーション触媒は、白金(例えばストレム・ケミカル・インク(Strem Chemical, Inc.) マサチューセッツ州ニューブリポートから市販されているジクロロ(1, 2-シクロオクタジエン)白金(II)、PtCl<sub>2</sub>、ジベンゾニトリル白金ジクロライド、炭素上の白金)を含む。

【0053】反応性及び価格の点で適当である1種のこのような触媒は、塩化第二白金酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O)であり、又ハルス・アメリカ(Huls America)からPCO75として市販されているジビニルテトラメチルジシロキサン白金錯体及びハルス・アメリカから市販されている白金含有触媒PCO72(白金ジビニル錯体)及びPCO85が又適する。1種の好ましい触媒は、例えばLEIBFRIED '779及びBARD等 '360に開示されているような塩化第二白金酸とジシクロペンタジエンの錯体である。第二の好ましい触媒は、示された(COD)PtCl<sub>2</sub>である。

【0054】本発明の硬化可能なブレンド用のヒドロシレーション触媒としてCRIVELLO等による“Novel Platinum-Containing Initiators for Ring-Opening Polymerizations”, Journa

10

20

30

40

50

l of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 29, 頁1853-1863 (1991) に開示された触媒が又適する。

【0055】本発明のブレンドが可能であることが好ましい。このような硬化可能なブレンドは、必須の成分の通常の混合のような適当な方法で製造できる。一般的な問題として、硬化自体は、熱的に起ることが好ましい。1種の適当な方法として、その硬化可能なブレンドは真空のもとで脱気され、それから例えば窒素のような不活性雰囲気中で加熱が行なわれる。硬化可能なブレンドの硬化中に起る反応では、ハイドロシレーション及びエポキシ開環重合が前述の議論と一致する。

【0056】第1の態様において、その硬化可能なブレンドは、ハイドロシレーション触媒、およびポリエン、シリコン化合物及びエポキシ官能性化合物を含む反応体、その外に指示された硬化剤のような使用できる追加の成分を含む。硬化剤が存在する場合、硬化促進剤は同様に含有できる。これらの反応体は適宜ブレンドされ、それから硬化した生成物が得られるまで、適する硬化が行なわれる。

【0057】この第1の態様において、そのポリエン及びそのシリコン化合物の少なくとも1種は、2を越えるハイドロシレーション反応性基を有する。その硬化手順はこのようなポリエン及びシリコン化合物のハイドロシレーションを起すように行なわれそしてそれによってそれらの架橋を提供しそして又そのエポキシ官能性化合物及びシリコン化合物のハイドロシレーションを起す。そのエポキシ官能性化合物が少なくとも1つのハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有し、その上硬化はそのエポキシ官能性の開環重合を起すように行なわれる。

【0058】第2の態様において、その硬化可能なブレンドはそのハイドロシレーション触媒以外にシリコン化合物、少なくとも1個のハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合をさらに有するエポキシ官能性化合物、硬化剤そして任意に硬化促進剤を含む。この場合、そのブレンドはポリエンをほとんど含まず、又はまったく含まないことがより好ましい。

【0059】第二の態様の上述のブレンドに関する変形としてそのエポキシ官能性化合物及びシリコン化合物は、別々の初期工程においてその示されたハイドロシレーション触媒の存在において反応される。これはそのシリコン化合物のハイドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基とそのエポキシ官能性化合物のハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合間のハイドロシレーション反応である。

【0060】このようなハイドロシレーションは正しい相対割合の指示されたシリコン化合物及びエポキシ官能性化合物及び適当量、好ましくは約5〜5000 ppmの

ハイドロシレーション触媒を混合することによって行なわれることができる。この混合物はハイドロシレーションが開始される温度に加熱されそしてその後適する反応条件が保持されそのハイドロシレーション反応を少なくとも実質上完了させる。

【0061】この開始工程の結果は、前に述べたようにエポキシで置換されたシリコン化合物、すなわちシリコン含有エポキシ官能性化合物である。それから硬化手順に供されるその硬化可能なブレンドはこのエポキシで置換されたシリコン化合物、その外硬化剤及び任意に硬化促進剤を含んでいる。

【0062】その指示された別々の、初期の工程がこの第2の態様において使用されても又は使用されなくても、そのエポキシ官能性化合物の量は、そのシリコン化合物ハイドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基の完全なハイドロシレーション又は少なくとも実質上完全なハイドロシレーションを起すように十分であることが好ましい。さらに好ましい態様として、そのエポキシ官能性化合物はモノオレフィンであり、すなわち1個のこのようなハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を供給する。

【0063】このようにモノオレフィンであるそのエポキシ官能性化合物の場合、このようなエポキシ官能性化合物によって寄与されるハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合対ハイドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基の比は好ましくは1:1、又はほぼ1:1である。従って、別々の初期の工程が使用される場合、それから得られた生成物は完全に又は少なくとも実質上完全にエポキシで置換されたシリコン化合物又はシリコン含有エポキシ官能性化合物であろう。

【0064】CRIVELLO等による“The Synthesis, Characterization, and Photoinitiated Cationic Polymerization of Silicon-Containing Epoxy Resins”, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 28, 頁479-503 (1990) において記載された前述のシリコン含有エポキシ官能性化合物及びZAHIRにおいて特定されたそのエポキシシロキサンはこのように完全にエポキシ置換されたシリコン化合物として適する。さらにこれらの化合物は、CRIVELLO等及びZAHIRに記載された方法に従って製造できる。

【0065】その指示された別々の、初期の工程が使用される場合、その硬化は、そのエポキシ官能性の開環重合を提供するように行なわれる。この初期工程の不存在において、このような開環重合に加えてそのシリコン化合物及びそのエポキシ官能性化合物のハイドロシレーションが同様に起るように又行なわれる。

【0066】さらに第3の態様において、エポキシで置換されたシリコン化合物は上述のように行なわれることができる初期工程として又製造される。しかしながら、ここではその炭素-炭素二重結合含有エポキシ官能性化合物の量は、そのシリコン化合物の部分的ヒドロシレーションのためのみで十分である。従ってこの初期工程から生ずるものは部分的にエポキシ化されたシリコン化合物である。

【0067】従ってポリエンはこの態様の硬化可能なブレンドには含まれる。このようなポリエンの量は、指示された部分的にエポキシで置換されたシリコン化合物において未反応で残っているヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基の完全なまたは少なくとも実質上完全なヒドロシレーションを提供するように十分であることが好ましい。

【0068】前述の第二の態様に関して、そのエポキシ官能性化合物は、例えば指示されたように1個のこのようなヒドロシレーション反応性二重結合を供給するモノオレフィンであることが好ましい。このような場合において、シリコン化合物及びその炭素-炭素二重結合含有エポキシ官能性化合物は、そのエポキシ官能性化合物のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合に比較して過剰の、ある場合にはわずから過剰のヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を提供するような量である。

【0069】より詳しくは、そのエポキシ官能性化合物はこのようなモノオレフィンである場合、そのシリコン化合物中のヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基対そのエポキシ官能性化合物中のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合の割合は、1:1を越える。従って、ポリエンの量は、少なくとも1:1又はほぼ1:1の割合を上昇させるために十分なヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を提供するような量である。換言すれば、例えば部分的にエポキシで置換されたシリコン化合物を製造する場合において、その初期のシリコン化合物によって寄与されるヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基対その初期エポキシ官能性化合物とそのポリエンの合計量の比は1:1又はほぼ1:1であろう。

【0070】この第三の態様について、ポリエンの量とエポキシ官能性化合物の量とは従って反比例し、このような状況においては、そのようなポリエン及びエポキシ官能性化合物によって供給されるヒドロシレーション反応性の炭素-炭素二重結合に関係する“量”である。具体的に述べると、一部エポキシ置換されたケイ素化合物を製造するのに比較的多量のエポキシ官能性化合物を用いる場合、ブレンド中のポリエンの量はそれに依じて少なくなる。

【0071】更に、一部エポキシ置換されたケイ素化合物を製造する際に用いられるポリエンとケイ素化合物の少なくとも一方はヒドロシレーションにより架橋がもた

らされるように2つより多いヒドロシレーション反応性の部位を有する。硬化は第二の態様においてヒドロシレーションを行うのに適した手法に従って行うことができる。

【0072】エポキシ官能性化合物は開環重合を維持するのに十分な、好ましくは主たる硬化機構たる開環重合を行わせるのに十分なエポキシ官能基を与えるそのような量で用いることができる。ここで、硬化剤及び、場合によっては、硬化促進剤が同様に用いることができる。

【0073】この硬化性ブレンドにエポキシ官能基の重合を触媒する十分な量のヒドロシレーション触媒とヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基が存在するならば、そのような硬化剤及び硬化促進剤の存在はこの目的には必須でない。しかし、そのような場合でも、硬化剤及び、場合によっては、硬化促進剤を含めることができる。

【0074】更に、第三態様のこの変法においては、硬化は、指定されたヒドロシレーションをもたらしことに加えて、エポキシ官能基の開環重合をもたらしように行われる。従って、ここでは、一部エポキシ置換ケイ素化合物を製造する際に用いられるケイ素化合物は2つより多いヒドロシレーション反応性部位を有し、そのためそのような重合は架橋をもたらし。

【0075】第四の態様において、硬化性ブレンドはブレポリマー、好ましくは架橋性ブレポリマー、更に好ましくは架橋性の有機ケイ素ブレポリマー、及びエポキシ官能性化合物を含んで成り；そして特に好ましい態様においては、ポリエン及びケイ素化合物はそのような架橋性ブレンドに、そのようなポリエン及びケイ素化合物から成る反応体からヒドロシレーションによって製造された、指定された架橋性有機ケイ素ブレポリマーの形で与えられる。ヒドロシレーション触媒及びそのようなブレポリマー、並びにエポキシ官能性化合物及び、限定されるものではないが、前記の硬化剤及び硬化促進剤等の任意の追加成分、更には追加のポリエン及びケイ素化合物を含むこの硬化性ブレンドは同様に硬化操作付される。

【0076】前記の同じヒドロシレーション触媒はブレポリマーを製造する際に使用することにも同様に適している。そのような触媒が白金触媒であるような場合、モノマーの重量基準で白金として約0.0005~約0.05重量%の触媒濃度が好ましい。

【0077】この第四の態様に関し、硬化性ブレンドのブレポリマーがそのようなブレンドの硬化を行うのに十分な量の、そのブレポリマーの製造に際して用いられるヒドロシレーション触媒を含有しているならば、本発明の硬化した組成物はヒドロシレーション触媒を更に加える必要なしに得ることができる。別法として、この硬化性ブレンドは、必要ならば、追加のヒドロシレーション触媒を含んでいることができる。

【0078】本発明に適した架橋性の有機ケイ素ブレポリマーに、レイブフリード(LEIBFRIED)の

779号、レイブフリードの'731号、レイブフリードの'134号、バード(BARD)等の'360号及びコワン(COWAN)に開示されるようなブレポリマーがある。本発明に適した架橋性ブレポリマーにはまた、バード等の'303号、米国特許第5,068,303号、バーニア(BURNIER)の'048号、米国特許第5,025,048号、バーニアの'735号、米国特許第5,118,735号並びに米国特許出願第593,161号(1990年10月5日出願)、同第593,168号(1990年10月5日出願)、同第685,360号(1991年4月15日出願)及び同第764,746号(1991年9月24日出願)に開示されるようなブレポリマーがある。

【0079】好ましい架橋性の有機ケイ素ブレポリマーは:

【0080】(a) 少なくとも2個のヒドロシレーション反応性の炭素-炭素二重結合を有する少なくとも1種のポリエン;及び

【0081】(b) 少なくとも2個のヒドロシレーション反応性の $\equiv SiH$ 基を有する、環式ポリシロキサン類、正四面体シロキシラン類及び線状ポリシロキサン類より成る群から選択される少なくとも1員から成る少なくとも1種のケイ素化合物;

【0082】を含んで成り;そしてその少なくとも1種のポリエンとその少なくとも1種のケイ素化合物の内の少なくとも一方は2個より多いヒドロシレーション反応性の部位を有しているものである。少なくとも1種のケイ素化合物は3個又は4個以上のヒドロシレーション反応性の $\equiv SiH$ 基を有しているのが更に好ましい。

【0083】そのようなブレポリマーに適したポリエン及びケイ素化合物は本明細書に記載されるものである。

【0084】本発明の架橋性ブレポリマーは指定された架橋性有機ケイ素ブレポリマー、即ち前記で詳細に論じた、少なくとも1種のポリエンと1種又は2種以上の環式ポリシロキサン及び/又は正四面体シロキシラン及び/又は線状ポリシロキサンを含んで成るブレポリマーである場合、少なくとも1種のポリエンが寄与する全ヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合の、少なくとも1種ケイ素化合物が寄与するヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基に対する比は0.1:1又は約0.1:1~1.5:1又は約1.5:1の範囲にあるのが好ましい。この比は0.5:1又は約0.5:1~1.2:1又は約1.2:1の範囲にあるのがより好ましい。この比は0.8:1又は約0.8:1~1.2:1又は約1.2:1の範囲にあるのが更に好ましい。この比は1:1又は約1:1であるのが最も好ましい。

【0085】本発明の架橋性有機ケイ素ブレポリマーに関して更に述べると、このようなブレポリマーにはポリエン、好ましくは多環ポリエンと反応せしめられている、ヒドロシレーション反応性の $\equiv SiH$ 基を有する線

状ポリ(有機ヒドロシロキサン)から成る架橋性の線状ポリ(有機ヒドロシロキサン)ブレポリマーが包含される。多環ポリエンのような適当なポリエンには本明細書で論じられているものがある。

【0086】これらの架橋性線状ポリ(有機ヒドロシロキサン)ブレポリマーにおいて、そのようなヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基の好ましくは5~90%、更に好ましくは少なくとも30%、最も好ましくは30~60%は、しかし、ポリエンと反応せしめられている。これらのブレポリマーに適切な線状ポリ(有機ヒドロシロキサン)は本明細書で論じられたものであって、前記一般式のものと及び前記典型的な線状ポリ(有機シロキサン)の両者が適用可能である。

【0087】本発明の架橋性ブレポリマーは、限定されるものではないが、レイブフリードの'779号、レイブフリードの'731号、レイブフリードの'134号、バード等の'360号、バード等の'303号、バーニアの'048号、バーニアの'735号及びコワンに、また米国特許出願第593,161号、同第593,168号及び同第685,360号に記載されるプロセス工程及び触媒を含めて、前記の手法と成分を用いて製造することができる。ブレポリマーの形成反応は熱的に、或いはヒドロシレーション触媒又はラジカル生成剤、例えばベルオキシド及びアゾ化合物の添加によって促進させることができる。

【0088】本発明の架橋性ブレポリマーとして前記の架橋性有機ケイ素ブレポリマーを製造する1つの方法は単に、成分、即ちポリエン、ケイ素化合物及びヒドロシレーション触媒を含む成分を正しい相対比率で混合し、得られた混合物を反応開始温度にもたらす方法である。その後は、反応を所望とされるブレポリマーを得るのに必要な完結度まで進めるべく適正な温度条件が維持される。

【0089】これに関し、使用される反応条件は、本明細書において定義される用語の意味内、即ちブレポリマーは一部硬化されているが、そのゲル点まで又はゲル点を越えて硬化されてはいないと言う意味内のブレポリマーを得るのに必要な条件である。例えば、所要成分の混合物は約30~80℃において数時間保持され、次いで有効ヒドロシレーション反応性の $\equiv SiH$ 基の必要割合、好ましくはその5~80%が反応せしめられた時点に中断される。この重合は、更に好ましくは、有効ヒドロシレーション反応性の $\equiv SiH$ 基の30~65%、最も好ましくは、30~50%が反応せしめられるように行われる。

【0090】指定されたブレポリマーの製造は2段階法として行うことができる。そのような場合、ブレポリマーが最終的に製造されるときに使用されるポリエンがそれ自体まずそのブレポリマーと同じようにして製造される。これに関し、そのようなポリエンはヒドロシレーシ

オン触媒、ケイ素化合物及び初期ポリエン—本明細書で議論されているようなポリエンがそのような初期ポリエンとして適している—の混合物を加熱してヒドロシレーション反応を行うことによって得られる。更に明確には、このポリエンはレイブフリードの'134号及びレイブフリードの'809号に記載される方法で製造することができる。

【0091】ポリエンのこの調製のために、使用する材料ポリエン(initial polyene)とシリコン化合物の比率は、反応に関与可能なヒドロシレーション(hydrosilation)反応性炭素—炭素二重結合が、ヒドロシレーション反応性≡SiH基に対して過剰量存在するような割合にする；すなわち、材料ポリエンのヒドロシレーション反応性炭素—炭素二重結合とシリコン化合物のヒドロシレーション反応性≡SiH基の比率が、約2:1から約10:1の間になるようにする。この反応の後に未反応のまま残っている過剰量の材料ポリエンは、慣用されている除去法—例えば、真空中の蒸留—のような適当な任意の方法によって取り除く。

【0092】生成ポリエンにおいて、材料ポリエンに由来するヒドロシレーション反応性炭素—炭素二重結合の総計と、シリコン化合物由来のヒドロシレーション反応性≡SiH基の割合は、好ましくは、少なくとも1.8:1または少なくとも約1.8:1であり；より好ましくは、1.8:1または約1.8:1より大きく、さらに好ましくは、1.8:1または約1.8:1より大きく、2.2:1または約2.2:1以下である；最も好ましくは、1.8:1または約1.8:1より大きく、2.0:1または約2.0:1以下である。この生成ポリエンの生成において、シリコン化合物由来のヒドロシレーション反応性≡SiH基は、材料ポリエンに同様に由来するヒドロシレーション反応性炭素—炭素二重結合と完全に、または、少なくとも実質的に完全に反応する。この場合、"少なくとも実質的に完全に"とは、約90%またはそれ以上の≡SiH基が反応したことを意味する。

【0093】材料ポリエンに由来するヒドロシレーション反応性炭素—炭素二重結合については、上述した≡SiH基とこのように完全には反応していないものは、さらにヒドロシレーションに使用することができる。従って、生成ポリエンには少なくとも2個のヒドロシレーション反応性炭素—炭素二重結合が提供される。従って、この生成ポリエンは、例えば前述の第四の態様に示した、ブレポリマーを含む本発明の硬化性ブレンド(curable blend)のために、ブレポリマーの調製に用いることができる。さらに、この生成ポリエンを同様に、例えば前述の第一、第二および第三の態様に示した、ブレポリマーを使用しない本発明の硬化性ブレンドのためにポリエンとして使用できる。これらの、ポリ

エンの生成に関与するが≡SiH基とは反応しなかったヒドロシレーション反応性炭素—炭素二重結合のうち、反応した材料ポリエンの一部である—そして、得られた反応後のポリエンの一部となっている—ヒドロシレーション反応性炭素—炭素二重結合は、前述した二段階工程の第二工程において、追加されたシリコン化合物のヒドロシレーション反応性≡SiH基と反応することができる。この第二工程は、架橋可能なブレポリマーの調製であり、そのような生成ポリエンおよび追加のシリコン化合物を用い、前述したように架橋可能なオルガノシリコンブレポリマーの調製方法に従って行うことができる。

【0094】このような二段階ブレポリマーにおいては、生成ポリエンに由来するヒドロシレーション反応性炭素—炭素二重結合の総計と、追加のシリコン化合物由来のヒドロシレーション反応性≡SiH基の割合は、好ましくは、架橋可能なオルガノシリコンブレポリマーの調製に関して前述した割合と同じである。すなわち、好ましくは、0.1:1または約0.1:1から1.5:1または約1.5:1までの範囲であり、より好ましくは、0.5:1または約0.5:1から1.2:1または約1.2:1までの範囲であり、さらに好ましくは、0.8:1または約0.8:1から1.2:1または約1.2:1までの範囲であり；最も好ましくは、1:1または約1:1である。具体的には、本発明の架橋可能な線状ポリ(オルガノヒドロシロキサン)ブレポリマーの製造については、本明細書中で述べるように、ヒドロシレーション触媒とポリサイクリックポリエンを混合し熱を加えて複合物を形成させる。次に、この複合物とポリ(オルガノヒドロシロキサン)を混合して、前述したオルガノシリコンブレポリマーの場合と同様に、望みのブレポリマーを得るために適切な反応条件を適用する。

【0095】具体的には、反応混合物を約40°Cから80°Cに熱する；オルガノシリコン架橋性ブレポリマーの調製に関して前述したように、反応温度は数時間の間保たれ、利用可能なヒドロシレーション反応性≡SiH基が望みの割合だけ反応した時点で反応を止める。望みの割合とは、このポリ(オルガノヒドロシロキサン)ブレポリマーの場合、好ましくは、≡SiH基のうちの5%から90%である。さらに好ましくは、そのような利用可能なヒドロシレーション反応性≡SiH基の30%から60%が反応するようにポリマー化が行われる。すぐ次に述べる論議は、前述したような低い温度下の反応によって、望みのポリ(オルガノヒドロシロキサン)ブレポリマーを得るための適切なポリサイクリックポリエンに関するものであるが、このような論議は、本問題についての現時点でのもっとも深い理解に従って提供される。この論議は、本発明の範囲を制限するためのものではない。

【0096】特に、ヒドロシレーション反応性炭素—炭素二重結合のヒドロシレーション反応性≡SiH基に対

する割合が、架橋されたポリエンを得るのに適している場合であっても、望みのポリ（オルガノヒドロシロキサン）プレポリマー、好ましくは、流動可能で、熱硬化性ポリ（オルガノヒドロシロキサン）プレポリマーをこのような低い温度下での反応によって得るためには、適切なポリサイクリックポリエンを必要とすると思われる；適切なポリサイクリックポリエンとは、化学的に区別可能なヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合、すなわち、ヒドロシレーションにおいて他の結合よりも反応性の高い結合を有しているものをいう。これらのポリサイクリックポリエンには、例えば、ジシクロペンタジエン並びにシクロペンタジエントリマーのようなシクロペンタジエンオリゴマー、及びメチルジシクロペンタジエンが含まれる。

【0097】第四の態様の硬化は、第一の態様に用いられたのと同様の条件に従って実施することができる。さらに、今まで記載した成分以外の成分を本発明に含ませることもできる；該成分は、本発明の熱硬化性ブレンドに、および／または、プレポリマーを採用する場合は該プレポリマーの調製に、成分並びにプレポリマーの性質に応じて提供される。さらに、そのような添加の成分に関しては、それらの特定の成分について具体的に記載するがそれらは本発明を制限するものではなく、また、具体的に記載されていない成分でも適切なものもありうるということを理解されたい。例えば、米国特許出願 第764,746号に少なくとも一つの第二シリコン化合物であると特定されている物質はそのような適切な添加成分である。この成分は、本発明の硬化性ブレンドに原材料として提供できるものとして、および／または、プレポリマーの調製に使用できるものとして特に注目される。さらに、別の添加成分としては、米国特許出願 第593,168号並びに第764,829号に記載されたような難燃剤が含まれる。さらに、また別の成分としては、1992年2月21日に提出された米国特許出願 第893,610号号に記載されたような反応速度調節成分が含まれる。さらに、また別の成分として、炭素（グラファイト）、石英、アラミド（aramid）並びに他のポリマー繊維を本発明の熱硬化性ブレンドに含ませることができる；これらの物質は、本発明の液体プレポリマーによって非常に良好に濡れることができるので優れたマトリックス材料である。繊維は、不織性、一方向、織性（woven）、繊維性（fabric）等の型のものを使用できる；適切な繊維並びにプレプレグはBARD' 360に記載されているものを含む。

【0098】充填剤並びに顔料のような添加物もまた容易に含ませることができる。ひる石、雲母、ウォラストナイト（珪灰石）、炭酸カルシウム、砂、シリカ、煙霧状シリカ、融解シリカ、セラミックビーズ、中空ガラス、ガラス球、ガラスビーズ、粉碎ガラス、廃棄ガラス並びに他の無機質充填剤は、含ませることのできる充填剤の

例である。充填剤は、補強剤若しくは充填剤として、および成形物のコストを削減するための増量剤として機能することができる；特に、ガラス球は、低密度の複合材料（composite）の調製に有用である。充填剤は、さらに、粘性修飾のような他の目的のために使用することもできる。充填剤は、本発明の硬化性ブレンドの重量の約15%まで含ませることができ、ガラス繊維を使用されていない場合はもっと高い割合まで、すなわち約95%まで含ませることができる。

10 【0099】安定剤（抗酸化剤）は、本発明の硬化性ブレンド中におけるプレポリマーの保存安定性、並びに最終硬化生成物中の温度酸化安定性を保持するのに有用である。例として、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル）-（3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ブチルプロパンジオエート（Tinuvin™ 144としてチバーガイギーコーポレーション、Hawthorne, NYから入手可能）、または、オクタデシル 3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート（オクタデシル 3-  
20 〈3',5'-ジ-第三-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネートとしても知られている）（Naugard™ 765としてユニローヤルケミカルコーポレーション、Middlebury, CTから入手可能）とビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル-セバケート）（Tinuvin™ 765としてチバーガイギーコーポレーションから入手可能）の組み合わせが挙げられる。安定剤は一般に硬化性ブレンドのプレポリマーの重量の約0.5%から約3.0%の量を用いる。

30 【0100】強度を高めるために一つ若しくは複数のエラストマーを加えることもできる。分子量が100,000より小さい炭化水素エラストマー並びに低分子量シロキサンエラストマーが好ましい。炭化水素エラストマーの例には、低分子量エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、低分子量ブチルゴム、部分的に水素化された低分子量ポリイソプレン若しくは天然ゴム、および、部分的に水素化された低分子量ポリブタジエン若しくはスチレン-ブタジエン コポリマーが含まれる。シロキサンゴムの例には、低分子量ビニル若しくはSi  
40 H末端を有するポリジメチル/ジフェニルシロキサンコポリマーが含まれる。低分子量エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン並びに分子量5500から7000の分子量を有するエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンポリマーが好ましい。最も好ましいのはTrilene 65エラストマー（ユニローヤルケミカルコーポレーションから入手可能）である。1種類または複数種類のエラストマーは重量基準で、通常、組成物の全量の0.5-20%、好ましくは3-12%、最も好ましくは5-10%である；場合によってはより高レベルのエラストマーを使用することも可能である。一般



に、米国特許出願 第593,161号並びに第685,360号に記載されたようなエラストマーを使用することができる。特に、本発明の硬化性ブレンドの前述した第二の態様に関して、混合成分としてシアン酸エステル樹脂を採用することができる。

【0101】前述した第三の態様について、エポキシ官能性は、従来知られている存在する基材、繊維、フィラーに対して改良された接着性を提供できる。さらに、そのようなエポキシ官能性は、ブレンドの成分（熱可塑性樹脂およびエラストマーのような非反応性のもの、および種々の熱硬化性樹脂、反応性オリゴマーのような反応性のもの）と含まれている官能化エラストマーとの適合性を改善することができる。そのような異なる熱硬化性樹脂を含む場合、この樹脂のヒドロシレーションと硬化メカニズムは、硬化工程において同時に生じうる。さらに、そのような他の熱硬化樹脂とエポキシ官能性との相互作用若しくは反応は、適合性の改善に寄与しうる。

【0102】一般に、本発明の硬化性組成物および硬化性組成物の製造に用いる成分の相対割合および種々のタイプに関して述べると、種々のファクターに従って、当業者が過度の実験を行うことなくに定めることができる。そのようなファクターには、非限定的なものとして、各成分の適合性（相互に反応するかどうか）や、それらが反応する場合は生じる反応の化学量論が含まれ；さらに別のファクターには硬化性ブレンドおよび硬化性生成物に望まれる特性がある。この点に関し、考慮すべき比率の一つの組は、本発明の組成物の製造において、全ヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合と、ブレポリマーの製造に寄与したかまたは最終の硬化性生成物に寄与したかにかかわらず、究極的に全供給源（即ち、ポリエン、シリコン化合物、およびエポキシ官能性化合物）に由来する全ヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{Si-H}$ 基との割合である。好ましくは、この割合は0.1:1または約0.1:1ないし1.5:1または約1.5:1の範囲であり、より好ましくはこの割合は0.5:1または約0.5:1ないし1.2:1または約1.2:1の範囲であり、さらに好ましくはこの割合は0.8:1または約0.8:1ないし1.2:1または約1.2:1の範囲である。最も好ましくは、この範囲は1:1または約1:1である。

【0103】この点で、硬化剤を使用する場合、その与えられる量は、それらが使用されるエポキシ化合物の技術において常用されているようなものである。好ましくは、使用する硬化剤の量は、1エポキシ当量に対して、約0.7~1.5当量の硬化剤の官能基を与えるようなものである。

【0104】更に詳細には、アミン硬化剤については、使用するアミンの量は、好ましくは、エポキシ当量当たり0.75~1.25当量のアミン水素を与えるようなものである。ポリカルボン酸無水物の場合、硬化剤の好

適な量は、エポキシ当量当たり0.4~1.1当量の無水物基を与えるようなものである。

【0105】硬化剤の活性（特に硬化活性）を増すために硬化促進剤を使用する。特に好適な機能として、エポキシ官能化合物の開環重合における、硬化剤の関与を高めるために硬化促進剤を使用する。硬化促進剤は、通常、ブレンド中の全成分の重量を基準に0.1%又は約0.1%~6%又は約6%の割合で使用し、したがって、好ましくは、促進剤を触媒量で使用する。

【0106】ブレポリマーを使用する場合、このようなブレポリマー及びエポキシ官能化合物は、本発明の硬化組成物が得られるようにするいずれの相対割合でも使用できる。好ましくは、このようなブレポリマー及びエポキシ官能化合物は、それらが混和し得るいずれかの相対割合で使用する。

【0107】この点で、化学構造の類似性は多数成分の混和性に影響を与える因子であり、ブレポリマーと一緒に使用できるエポキシ官能化合物の量を制限する際に、この点でこのような成分の化学構造が接近するほど、不混和性因子はより少なくなる。したがって、エポキシ官能化合物がシリコン含有エポキシ官能化合物である場合、その化学構造の、本発明の架橋性オルガノシリコンブレポリマーのそれとの類似性は、このような混和問題を軽減する。

【0108】前述と矛盾しないで、混合は、シリコン含有エポキシ官能化合物のシリコン置換基が線状及び／又は環状ポリシロキサン及び／又は四面体シロキサンにより与えられる場合、特に容易であり、架橋性ブレポリマーは相応して線状及び／又は環状ポリシロキサンから誘導される。このような場合、双方のシロキサン官能性から誘導される化学構造の特に接近することは、特に、共に使用し得るエポキシ官能化合物及びブレポリマーの相対量を制限する因子としての、不混和性をなくする。

【0109】従って、シリコン含有エポキシ官能性化合物（特に、前述した通り、そのシリコン置換基が線状及び／又は環状ポリシロキサンにより与えられる場合、架橋性ブレポリマーは相応して線状及び／又は環状ポリシロキサンから誘導される）について、エポキシ官能化合物及び架橋性化合物のいずれの相対割合でも、硬化性ブレンド及び／又は硬化した生成物の所望の特性を得るために、ブレンドに使用できる。例えば、エポキシ官能化合物/ブレポリマーの総重量を基準に、エポキシ官能化合物は1%~99%のいずれかにより構成され、そしてブレポリマーは同様1%~99%のいずれかにより構成される。しかし、前で検討したシリコン含有エポキシ官能化合物以外のエポキシ官能化合物に関して、ブレポリマーに対する、使用可能なエポキシ官能化合物の量はこれらの2成分の間の限られた混和性により制限される場合が一般的である。この限られた混和性は、エポキシ官能化合物及びブレポリマーの間の化学構造の差異よりも

たらされる。従って、過剰のエポキシ官能化合物を使用した場合、完全な混合を行うことができず、エポキシ官能化合物及びプレポリマーは層に分かれる。

【0110】この因子を考慮して、このようなエポキシ官能化合物は、好ましくは、エポキシ官能化合物／プレポリマーの全量を基準に、5%又は約5%～30%又は約30%の範囲内の量に制限される。より好ましくは、その範囲は10%又は約10%～20%又は約20%である。

【0111】硬化中に起こる反応、得られる生成物の構造及びその成分の同定に関して、下記の検討（特に、エポキシ官能化合物、硬化剤及び硬化促進剤の活性、生成物の構造中のエポキシ官能化合物及び硬化剤の配置、多数ポリマーのからみ合った関係の構成並びにこのようなポリマーの組成に関して）を、現在においてこれらの事柄の最も了解されているところに従って与える。この検討は本発明の範囲を限定しようとするものではない。

【0112】ヒドロシレーション(hydrosilation)触媒の存在下での硬化は、利用できる炭素-炭素二重結合及び $\equiv SiH$ 基のヒドロシレーションをもたらす。例えば、ポリエン及びケイ素化合物、又はポリエン及び部分エポキシ置換ケイ素化合物が発効物質（例えば、前述した第一及び第三の実施態様の通りの）中に含まれている場合、反応は（充分な時間継続される場合）架橋したポリマーに完全に進行しうる。相応して、それが使用する架橋性プレポリマー（例えば、前述した第四の実施態様の通りの）である場合、それはまだヒドロシレーションを受けるその未反応炭素-炭素二重結合及び $\equiv SiH$ 基のままであり、結果は、プレポリマーの架橋したポリマーへ更に変換することである。

【0113】更に硬化の間、ヒドロシレーション触媒、及びケイ素化合物により与えられる $\equiv SiH$ 基、及び／又は架橋性プレポリマー、及び／又は架橋したポリマーは、一緒になって、前述した通りにこの目的のために $\equiv SiH$ 基及びヒドロシレーション触媒の双方が充分に存在し、同様にこのような重合を支持するに足るエポキシ官能性がある場合に、もう一つの反応（即ち、エポキシ官能化合物の開環重合）を更に触媒する触媒系を提供する。更に、示した触媒の充分な存在にもかかわらず、充分な硬化剤、及び、場合により、硬化促進剤が存在する場合に、このような開環重合は依然として起こる。

【0114】このようにして硬化行程の間（第一、第三及び第四実施態様に関して、更に上で検討した通り）に、ヒドロシレーション及び開環重合が同時に起こる場合、従って、得られた硬化組成物は永久的にからみ合っ

て少なくとも二種類のポリマー（即ち、架橋ポリマー、及び開環重合生成物）を明らかに構成する。硬化生成物の特性は更にブレンド成分の一定の特徴に依存すると考えられる。

【0115】例えば、エポキシ官能化合物は、更に開環

重合性であるが、形成する架橋ポリマー（又はそれが調製される成分）と反応性でもない場合、共有結合がこのようなエポキシ官能化合物及びポリマーの間に形成しない。従って、得られる硬化生成物は相互貫通性ポリマーネットワーク（即ち、複数のポリマーが永久的にからみ合っているのみで、結合はされていない）になりうると思われる。エポキシ官能化合物が、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジベート、テトラグリシジルメチレンジアニリン、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、1, 3-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル)テトラメチルジシロキサン(BTMDs)及び1, 3, 5, 7-テトラメチルトetraキス(3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル)シクロテトラシロキサン( $D^{100}$ ), 又はグリシジルエーテルフェノール及びDCPDのコポリマーのいずれか一種または二種以上であるときの結果がこのようなものであると思われる。

【0116】しかし、エポキシ官能化合物が一種以上のヒドロシレーション-反応性炭素-炭素二重結合（例えば、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、及びリボネンオキシドを用いた場合のような）により与えられる場合、硬化はそれと $\equiv SiH$ 官能性との反応、並びに、このような $\equiv SiH$ 官能性とポリエン炭素-炭素二重結合との反応をもたらすと思われる。硬化中に前述した開環重合も起こり、生成物は、従って、前述した永久的にからみ合った複数のポリマーを特徴とするばかりでなく、開環重合をもたらすようなポリマーと架橋性プレポリマー及び／又はポリエン及びケイ素化合物から誘導される架橋ポリマーとの間の共有結合もまた特徴とする。

【0117】硬化した組成物の終局構造およびその他の特性は、硬化性配合物中に（例えばポリエン、ケイ素配合物、プレポリマー、エポキシ官能性配合物の他に）添加成分が存在するかどうか、さらにはそのような添加成分のどのような特定の組み合わせが用いられているか、というような因子によっても影響を受けるように思える。例えば、開環重合の間の前述した硬化剤の存在は、（例えば、どのような硬化剤が用いられているか、また、硬化促進剤も存在しているか、に依存して）どのような重合が起こるか、に明らかに影響を及ぼすだろう。

【0118】具体的に言うと、開環重合が起こっているが、しかしその開環重合の間にエポキシ官能性配合物と重合可能な添加成分（例えば硬化剤）が存在しない場合、その重合の間に起こるのは、エポキシ官能性配合物のポリエーテルを生成する単独重合だけであるように思える。その場合、さらには、ポリエンも同様に存在すれば、硬化した組成物中には2つの構成ポリマー（interoven polymer）すなわち架橋ポリマーとポリエーテルが存在するように思える。

【0119】当然のことながら、従って、2つかそれ以



上のエポキシ官能性配合物が用いられた場合、厳密に言えば、エポキシ官能性配合物の開環重合は単独重合ではなく、一方、上述したように、エポキシ官能性配合物も少なくとも一つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有している場合、ポリマーどうしの間のこの共有結合も生じるように思える。

【0120】上述したように、硬化剤は、それが存在すれば硬化した組成物の構造に影響を及ぼすと思われる成分である。実際にそのような影響があるかどうか、またその影響とはどのようなものであるか、ということは、エポキシ官能性配合物との関係において、重合におけるその硬化剤の反応性に依存し、そしてまた、硬化促進剤がこの反応性に影響を及ぼすならば、硬化促進剤が存在するかどうかによって依存するように思える。

【0121】例えば、(すなわちエポキシ官能性配合物と比較して)用いられる硬化剤が一定程度の反応性しか有していない場合、複数の重合が同時に起こると思われる。例えば、エポキシ樹脂ホモポリマーと、エポキシ樹脂と硬化剤とのコポリマーの両者が得られると思われる。従って明らかに、硬化した組成物中には3つの編成ポリマー、すなわち架橋したポリマーとそのホモポリマーとそのコポリマーが存在するだろう。

【0122】これは、エポキシ樹脂とともに用いられる硬化剤がポリカルボン酸無水物である場合に当てはまるようだ。エポキシ樹脂は明らかに、単独重合してポリエーテルを生成し、またポリカルボン酸無水物と共重合してポリエステルを生成する。

【0123】しかし、比較的反応性の低い硬化剤については、付加的に存在する硬化促進剤によって(エポキシ樹脂と比較して)開環重合にあずかるための硬化剤の能力を高めることが可能なようであり、それによって、単独重合が起こる度合いは減少して、それに対応して、共重合が起こる度合いが増大する。硬化促進剤がそのような効果を十分に有している場合、その存在によって単独重合が排除されるか、または少なくとも実質的に排除される結果さえも生じて、共重合が優勢になると考えられる。起こると予想される共重合が実際に起こるという前提に立てば、硬化した生成物中には、さもないれば明らかに形成されるポリエーテルが存在せず、2つの編成ポリマーだけが存在するだろう。

【0124】このことは、そのようなポリカルボン酸無水物が硬化剤であり、促進剤が用いられる場合に、当てはまると思われる。開環重合の結果ポリエステルが生成し、ポリエーテルは排除されるかあるいは少なくとも実質的に排除される。

【0125】しかし、硬化剤がそれ自体、その開環重合において、明らかにエポキシ樹脂に匹敵するほど十分に反応性が高い場合、何らの硬化促進剤も、エポキシ樹脂の匹敵する単独重合であると思われるものを制限する必要がなく、あるいは妨げる必要さえなく、それによ

て明らかに2つの編成ポリマーを有する硬化生成物が得られる。このことはアミン硬化剤を用いる場合に当てはまる。その使用によって明らかに、ポリアミン/ポリオール共重合生成物が得られ、ポリエーテル単独重合生成物は排除されるだろう。

【0126】本発明の組成物は、例えば複合材料、接着剤、封入剤、注封材料、被覆剤など、電気部品の用途に適している。その組成物は特に、印刷回路板、グロブトップ封入剤(glob top encapsulants)、封入成形のための成形材料などに用いられるブレブレグや積層体の製造に有用である。

【0127】本発明の組成物を用いてブレブレグや積層体を製造するために、'360(BARD他、米国出願第593,168号、米国出願第764,829号、1991年9月24日出願)に開示されている工程を用いることができる。

【0128】出発原料としてブレポリマーを用い、本発明の硬化性配合物を使用してブレブレグを製造する場合、適当な工程は、強化繊維(例えばガラス繊維)に硬化性配合物を含浸するか、またはそのような強化材に硬化性配合物を注入することによって、ブレブレグを成形することを含む。次いで、好ましくは、このようにして処理された強化材は、本発明の配合物が実質的に固体になる時点まで、さらに好ましくは少なくとも実質的に粘着性がなくなる時点まで、硬化される。しかし、このようにして得られるが、しかし非粘着性ではないブレブレグも本発明の範囲内である。

【0129】このようなブレブレグを製造する際に、本発明の硬化性配合物がポリエンとケイ素配合物を(上述したようにそれらから製造されるブレポリマーの代わりに、またはそれに加えて)使用する場合、この配合物は最初は部分的に硬化され、それによって、(好ましくは粘着性の)液体、半固体、または固体の組成物を得る。この組成物は強化材とともにこのようにして用いられる。ブレブレグの製造はその他の点では上述の工程に従って行われる。

【0130】積層体を得るための適当な工程においては、ブレブレグの個々の板が積み重ねられ、次いで水圧プレスによって加熱および加圧下で積層化される。本発明の配合物のさらなる硬化はこの処理によって行われる。

【0131】本発明を以下の実施例によって説明するが、これは例示を目的とするものであって、本発明の範囲を限定するものではない。特に言及しない場合、百分率、部などはすべて重量によるものである。

【0132】

【実施例】

実験方法

架橋結合可能なブレポリマーの製造

実施例1-20および23-45において利用されたブレポリマーは、以下の方法により製造された。

【0133】60.0g (1.0molの $\equiv\text{SiH}$ )のMHCS、20mlのトルエン、および119 $\mu\text{l}$  (7.5ppmのプラチナ)のPC072プラチナ触媒(Huls America)を、コンデンサーおよび落下ファンネルに取り付けられた500ml 3首丸底フラスコに入れ、そして、内部を70℃に加温した。この加温した混合物に、66gのDCPD (1.0molの $\text{C}=\text{C}$ )および131 $\mu\text{l}$  (7.5ppmのプラチナ)のPC072プラチナ触媒からなる混合物を落下ファンネルにより滴下し、それにより、DCPDにより提供されるヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合に対する、MHCSにより提供されるヒドロシレーション反応性 $\equiv\text{SiH}$ 基の比率を1:1にして; DCPD触媒混合物の添加の間、添加のスピードに合わせて温度を85℃から90℃に維持した。

【0134】DCPD触媒混合物の添加が完了後、1時間温度を70℃に維持し、その後、室温に冷却した。このような冷却の後、6.63gの酸化防止剤組成物を該混合物に添加したが、該酸化防止剤は5/1 w/w Naugard (商標名) 76/Tinuvin (商標名) 765を38重量%で含むトルエン溶液からなつた。

【0135】実施例21および22で利用されたプレポリマーは上記の方法にしたがって製造されたが、50.0g (0.83molの $\equiv\text{SiH}$ )のMHCSおよび50.0g (0.76molの $\text{C}=\text{C}$ )のDCPDを用いて、前記比率1:1に代えて $\equiv\text{SiH}$ 基の重量比を1.1:1にして $\equiv\text{SiH}$ が豊富なプレポリマーを提供した点が異なつた。即ち、 $\equiv\text{SiH}$ に対するオレフィンの分子比は、実施例21の酸化リモンネン、および実施例22の一酸化ビニルシクロヘキセンにより提供されるヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を補償するように調節された。これら各々のエポキシ官能性化合物により提供されるヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合は、両実施例において全オレフィン/ $\equiv\text{SiH}$ 比を1:1に増加させた。

【0136】1,3-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)テトラメチルジシロキサン(BTMD S)の製造

66.0gの一酸化ビニルシクロヘキセン(VCHO、0.53mol)および20mgのトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドを、コンデンサーおよび落下ファンネルに取り付けられた250ml 3首丸底フラスコに入れた。そして、フラスコを80℃に加温し、その後、落下ファンネルにより33.6gの1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(0.25mol)を滴下し; この滴下の間、滴下スピードに合わせて温度を80℃に維持した。1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの滴下完了後、オイルバスを用いて反応混合物を2時間40℃に維持し、そして室温に冷却し

た。過剰のVCHOを除去するために、クゲルロア(Kugelrohr)装置を用いて、60℃において、1mm Hgの真空下で該反応混合物の減圧蒸留を実施した。生成物BTMDS (91.0g、95%)が回収された。

【0137】1,3,5,7-テトラメチル-テトラキス(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)シクロテトラシロキサン(D<sup>VCNO</sup>)の製造

100mlトルエン中の16.0gの1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(D<sup>VC</sup>, 0.067mol)溶液を、コンデンサー、水酸化カルシウム含有Dean-Starkトラップ、乾燥チューブ、および落下ファンネルに取り付けた3首丸底フラスコに入れた。該溶液を1.5時間還流し、そして、30℃に冷却した。最初に、41.0gの一酸化ビニルシクロヘキセン(VCHO、0.33mol)、次に、200 $\mu\text{l}$  (30ppmのプラチナ)のPC072プラチナ触媒(Huls America)をシリンジにより加えた。外部水冷バスを用いて反応温度を60℃以下に維持し; 室温に温度が低下した場合は、オイルバスを用いて反応混合物を1.5時間、40℃に加温した。過剰のVCHOを除去するために、クゲルロア装置を用いて、60℃において、1mm Hgの真空下で該反応混合物の減圧蒸留を実施した。生成物D<sup>VCNO</sup> (47.1g、96%)が回収された。

【0138】PS123, 5メチルヒドロジメチルシロキサンコポリマーおよび一酸化ビニルシクロヘキセンのヒドロシレーション生成物(PS123, 5-VHCO)の製造

20mlトルエン中の45.9gのメチルヒドロジメチルシロキサンコポリマー(PS123, 5)および0.012gのトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドを、コンデンサーおよび落下ファンネルに取り付けられた500ml 3首丸底フラスコに入れた。15.0gの一酸化ビニルシクロヘキセン(VHCO)を落下ファンネルにより滴下した後、該溶液を70℃に加温した。VHCOの滴下完了後、該溶液を2時間70℃に維持し、その時間の終わりにロトバップ(rotovap)により溶剤を除去した。次に、過剰のVCHOを除去するために、クゲルロア装置を用いて、50℃において、1mm Hgの真空下で該反応混合物の減圧蒸留を実施した。生成物PS123, 5-VHCO (56.7g、93%)が回収された。

【0139】PS129, 5メチルヒドロフェニルメチルシロキサンコポリマーおよび一酸化ビニルシクロヘキセンのヒドロシレーション生成物(PS129, 5-VHCO)の製造

20mlトルエン中の50.0gのメチルヒドロフェニルメチルシロキサンコポリマー(PS129, 5)および0.022gのトリス(トリフェニルホスフィン)ロ

ジウムクロリドを、コンデンサーおよび落下ファンネルに取り付けられた3首500ml丸底フラスコに入れた。34.6gの一酸化ビニルシクロヘキセン(VHCO)を落下ファンネルにより滴下した後、該溶液を80℃に加熱した。VHCOの滴下完了後、該溶液を2時間85-90℃に維持し、その後、ロトバップ(rotovap)により溶剤を除去した。次に、過剰のVCHOを除去するために、ケグルロア装置を用いて、50℃において、1mm Hgの真空中で該反応混合物の減圧蒸留を実施した。生成物PS129.5-VHCO(43.8g、36.5%)が回収された。

#### 【0140】硬化させた組成物の製造

架橋結合可能なブレポリマーおよびエポキシ官能性化合物、および特定の実施例に関する、以下に記載する硬化剤も、および他の特定の実施例に関するさらに付加的な硬化促進剤も共に混合してブレンドを形成し、実施例に依存していずれかの付加的触媒をこのブレンドに添加するか、または上記ブレポリマー中に残っている触媒を用いて簡単に硬化させるかした。これらブレンドを5"×5"×1/8"のテフロン加工された鋼製の型の上部スロットにそそぎ、そしてオープン中でアスピレーター真空中に置くことにより該ブレンドから空気を除いた。下記実施例において特定化される硬化サイクル下で、該型をオープン中で加熱して硬化させた。

#### 【0141】特性の測定

以下に提供されるデータに関して、動的弾性率をレオメトリック動的スペクトロメーターモデル7700(レオメトリックス社、ヒスカタエイ、NJ)により測定した。温度のスイープ(sweep)は10ラジアン/秒の固定フリクエンシーにおいて実施された。

【0142】温度重量曲線分析は、デュボン温度分析機(E. I. デュボンドネムルランドカンパニー社、ウィルミントン、DE)により20℃/分で実施した。

【0143】温度力学分析および温度伸長係数は、デュボン温度力学分析機を用いて100mgのロード、および10℃/分の伸長プローブを用いて測定された。

【0144】以下の実施例1-22は、硬化剤または硬化促進剤を用いずに架橋結合可能なブレポリマーおよびエポキシ官能性化合物からの硬化組成物の製造に関し；これら各実施例に関して硬化サイクルは170℃、1時間；250動的、4時間であった。実施例10に関しては、ブレンド中40ppmの量で付加的なPC072触媒を加え；残りの実施例1-9および11-22においてはそのような触媒を加えなかった。

#### 【表1】

【0145】以下の実施例23-37は架橋結合可能なブレポリマーおよびエポキシ樹脂に加えてエポキシ樹脂硬化剤を含む。

#### 【0146】実施例23

23.75gのブレポリマーを1.25gのエポキシ配

合物(formulation)(0.78gのテトラグリシジルメチレンジアニリンをエポキシ官能性化合物として、および0.47gの4-アミノフェニルスルホン硬化剤として、1:1の分子比率で含む)および0.061g(ブレンド中24ppm)のPC075プラチナ触媒(Huls America)と混合した。このブレンド、即ち、95重量%のブレポリマーおよび5重量%のエポキシ配合物を含むブレンドを、2サイクルで硬化させた。

【0147】最初の硬化サイクルは125℃、2時間；150℃、4時間；200℃、2時間であった。次の硬化サイクルは250℃、2時間であった。

【0148】その結果硬化された組成物の特性は、以下のとおり、エポキシ官能性化合物または硬化剤を用いないブレポリマーのみから製造された硬化組成物の対応する特性と比較した。

#### 【表2】

【0149】上記データは、実施例23の硬化組成物の単なる5重量%のエポキシ配合物の存在が、このようなエポキシ樹脂および硬化剤を用いずに製造された硬化組成物において見いだされるよりも高いガラス転移温度、および高いコンプレックスモジュラスをもたらすことが、動力学的分析による測定から示される。

#### 【0150】実施例24

20ppmのPC072プラチナ触媒(Huls America)を含む18.0gのブレポリマーを1.1gのERL4299(Union Carbide)および0.9gのMHHPA(Anhybrides Chemicals社)と混合した。このブレンドを以下の硬化サイクル：170℃、1時間；250℃、4時間により硬化させた。その結果の生成物は以下の特性を有することが分かった。

#### 【表3】

【0151】実施例22-37の各々において、硬化可能なブレンドは60ppmのPC072プラチナ触媒を含み、そして温度により170℃、1時間で硬化させ、そして250℃、4時間でポストキュアさせた。硬化可能なブレンド中に用いられたエポキシ樹脂および硬化剤の特徴、およびブレポリマーの量、エポキシ官能性化合物、および硬化剤、並びにその結果の硬化された組成物の特性は以下のとおりである。

#### 【表4】

【0152】以下の実施例38-45は、架橋可能なブレポリマーおよびエポキシ樹脂に加えて、硬化剤および硬化促進剤の両方を含む。

#### 【0153】実施例38

16.0gのブレポリマーを2.3gのDFR332(Dow)、1.7gのMHHPA(Anhybrides and Chemicals社)、0.1gのDMBA、および60ppmのPC072プラチナ触媒

(Huls America)と混合した。このブレンドを以下の硬化サイクル：170℃、1時間；250℃、4時間により硬化させた。その結果の生成物は以下の特性を有することが分かった。

【表5】実施例39-45の各々において、硬化可能なブレンドは60ppmのPC072プラチナ触媒を含み、そして温度により170℃、1時間で硬化させ、そして250℃、4時間でポストキュアさせた。硬化可能なブレンド中に用いられたエポキシ官能性化合物、硬\*

\*化剤、および硬化促進剤の特徴、およびプレポリマーの量、エポキシ官能性化合物、硬化剤、および硬化促進剤並びにその結果の硬化された組成物の特性は以下のとおりである。

【表6】

【0154】最後に、本発明は特定的手段、材料および態様を引用して記載されているが、本発明は開示された特定物に限定されるものではなく、請求の範囲のすべての均等物に拡張されるものと認識されるべきである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 リチャード・リー・ブラディ  
アメリカ合衆国デラウェア州19808, ウィ  
ルミントン, ヴェローナ・ドライブ 4313

(72)発明者 レイモンド・ティール・レイブフリード, シ  
ニアー  
アメリカ合衆国デラウェア州19713, ニュ  
ーアーク, ドーヴ・ドライブ 403

(72)発明者 デカイ・ルー  
アメリカ合衆国デラウェア州19707, ホッ  
ケシン, ウォーターフォード・ドライブ  
508

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成13年11月9日(2001.11.9)

【公開番号】特開平6-263989  
 【公開日】平成6年9月20日(1994.9.20)  
 【年通号数】公開特許公報6-2640  
 【出願番号】特願平5-342689  
 【国際特許分類第7版】

C08L	83/05	LRY
C08G	77/38	NUF
C08L	45/00	LKB
	63/00	NJM

【F I】

C08L	83/05	LRY
C08G	77/38	NUF
C08L	45/00	LKB
	63/00	NJM

【手続補正書】

【提出日】平成13年4月5日(2001.4.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化可能な組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するポリエン、(b) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、ここでポリエンとシリコン化合物の少なくとも一方は2以上のヒドロシレーション反応性のサイトを有し、(c) 少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物、を含む硬化可能な組成物。

【請求項2】ポリエンが、(a) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する初期ポリエンと、(b) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物との反応生成物を含み、初期ポリエン中のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合と、少なくとも1つのシリコン化合物中の $\equiv SiH$ 基との比率が、少なくとも

約1.8:1である、請求項1記載の硬化可能な組成物。

【請求項3】少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物が、さらに少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する、請求項1記載の硬化可能な組成物。

【請求項4】(a) 以下の化合物のヒドロシレーション反応生成物を含む架橋可能な有機シリコンプレポリマー、(i) 少なくとも2以上のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するポリエン、および、(ii) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、ここでポリエンとシリコン化合物の少なくとも一方は2つのヒドロシレーション反応性のサイトを有する、

(b) 少なくとも1つのエポキシ官能基を有する化合物、を含む硬化可能な組成物。

【請求項5】請求項4記載の硬化可能な組成物であって、ポリエンが、(a) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する初期ポリエンと、(b) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物との反応生成物を含み、初期ポリエン中のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合と、少なくとも1つのシリコン化合物中の $\equiv SiH$ 基との比率が、少なくとも約1.

8:1である、前記の硬化可能な組成物。

【請求項6】(a) 少なくとも3つのヒドロシレーション反応性≡SiH基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、(b) 少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物、および、(c) 硬化剤を含む硬化可能な組成物。

【請求項7】(a) 以下の化合物のヒドロシレーション反応生成物を含むエポキシ置換シリコン化合物、(i) 少なくとも3つのヒドロシレーション反応性≡SiH基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、および(ii) 少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物、および、(b) 硬化剤、を含む硬化可能な組成物。

【請求項8】(a) 以下の化合物のヒドロシレーション反応生成物を含む、一部エポキシ置換され、ヒドロシレーション反応性≡SiH基を有するシリコン化合物、

(i) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性≡SiH基を有するシリコン化合物であって、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類、および直鎖ポリシロキサン類からなる群から選ばれた少なくともひとつのメンバーを有するシリコン化合物、および(ii) 少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物、

ここで、少なくとも1つのエポキシ官能基と少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する化合物の量は、ヒドロシレーション反応性≡SiH基を有するシリコン化合物を部分的にヒドロシレーションするに十分な量である、および、(b) 少なくとも2つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するポリエン、を含む硬化可能な組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な硬化可能なおよび硬化された有機シリコン組成物に関し、また、これら組成物を製造するための方法に関する。

【0002】LEIBFRIED '779, 米国特許No. 4,900,779, LEIBFRIED '731, 米国特許No. 4,902,731, LEIBFRIED '134, 米国特許No. 5,077,134およびBARD et al. '360, 米国特許No. 5,008,360は、多環式炭化水素残基と、炭素を介してケイ素結合に結合した環状ポリシロキサン類もしくはシロキシシラン残基とを交互させた構造の架橋された有機シリコンポリマー類および架橋可能な有機

シリコンプレポリマー類を開示している。COWANの米国特許No. 4,877,820は、多環式ポリエン類から誘導される炭化水素残基と反応したそれらのヒドロシレーション反応性≡SiH基少なくとも30%を有する架橋可能なおよび架橋された直鎖ポリ(オルガノヒドロシロキサン)プレポリマー類およびポリマー類を開示している。

【0003】エポキシ官能性化合物、同じくエポキシ官能性化合物および硬化剤、ならびに、エポキシ官能性化合物と硬化剤および硬化促進剤との、架橋可能なプレポリマー類、例えば、上記考察されたものとの配合、および、架橋されたポリマー類の調製における配合、例えば、上記考察されたものは、このような成分を存在させない時に生ずる性質よりも優れた機械的な性質を硬化された組成物に付与することを発見した。改良される機械的性質としては、より高モジュラス、より低熱膨張、およびより良好な接着性が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、架橋可能なプレポリマー類に、エポキシ官能性化合物、エポキシ官能性化合物および硬化剤、あるいは、エポキシ官能性化合物と硬化剤および硬化促進剤を配合することにより、その硬化された組成物により優れた機械的性質を付与することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1の実施態様において、ポリエン、ケイ素化合物、および、少なくとも1つのエポキシ官能基と、要すれば、少なくとも1つのヒドロシレーション(hydrosilation)反応性二重結合を含む化合物を含有する硬化可能な組成物に係る。ポリエンは、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有し、他方、ケイ素化合物は、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性≡SiH基を有し、環状ポリシロキサン類、直鎖ポリシロキサン類およびテトラヘドラルシロキシシロキサン類からなる群から選択される少なくとも1つのメンバーを含み、さらに、ポリエンおよびケイ素化合物の少なくとも1つは、2個以上のヒドロシレーション反応部位を有する。

【0006】本発明は、さらに、第2の実施態様において、上記したケイ素およびエポキシ官能性化合物に加えて、硬化剤を含有する硬化可能な組成物に係る。ここで、エポキシ官能性化合物は、少なくとも1個のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有する。

【0007】この第2の実施態様において、ケイ素化合物は、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性≡SiH基を有する。本第2の実施態様の変形例としては、上記したケイ素およびエポキシ官能性化合物がこれら2つの反応体のヒドロシレーション生成物としてエポキシ置換ケイ素化合物の形態で硬化可能な組成物に付与される。

【0008】第3の実施態様においては、本発明は、前

述したようなポリエンと、つい先程上記したようなエポキシ置換ケイ素化合物であるが、その一部のみをエポキシ置換されたエポキシ置換ケイ素化合物とを含む硬化可能な組成物に係る。ここで、エポキシ官能性化合物の量は、ケイ素化合物ヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基の一部ヒドロシレーションにのみ十分な量である。

【0009】本発明は、さらに、第4の実施態様において、架橋可能な有機シリコンプレポリマーと、少なくとも1つのエポキシ官能価を含み、少なくとも1個のヒドロシレーション反応性二重結合を有するか、あるいは、有しない、化合物とを含む硬化可能な組成物に係る。このような架橋可能な有機シリコンプレポリマー類は、好ましくは、上記したように、ポリエンとケイ素化合物とのヒドロシレーション反応生成物を含む。

【0010】本発明は、さらに、前述の実施態様の1つに従い、硬化可能な組成物をヒドロシレーション、および/または、開環重合を行うのに適当な条件に付し、少なくとも1つのエポキシ官能価を含む化合物の開環重合を行うとともに、架橋、例えば、ポリエンとケイ素化合物との架橋（第1の実施態様）、または、プレポリマーの架橋（第4の実施態様）を付与することにより生ずる硬化された組成物に係る。

【0011】本発明は、なおさらに、前述の実施態様の一つに従い、少なくとも1つのエポキシ官能価を含む化合物、および、さらには、ヒドロシレーション触媒とともに、硬化可能な組成物を含むブレンド、例えば、ポリエンとケイ素化合物とを含む（第1の実施態様）か、または、プレポリマーを含む（第4の実施態様）を含むブレンドから硬化された組成物を製造する方法に係る。この方法においては、ブレンドは、ヒドロシレーションおよび/または開環重合を行うのに適当な条件に付され、少なくとも1つのエポキシ官能価を含む化合物の開環重合を行うとともに、架橋、例えば、ポリエンとケイ素化合物との架橋もしくは少なくとも実質的な架橋（第1の実施例における）か、または、架橋可能なプレポリマーの架橋（第4の実施例における）を生ずる。

【0012】本明細書で使用する“ポリエン(polyene)”という用語は、少なくとも2個の炭素-炭素二重結合を有する分子をいう。

【0013】本明細書で使用する“ポリマー(polymer)”という用語は、プレポリマー類、例えば、架橋可能なプレポリマー類、およびポリマー類、例えば、架橋されたポリマー類を包含する。

【0014】本明細書で使用する“プレポリマー(prepolymer)”という用語は、一部硬化されたが、そのゲル点まであるいはそのゲル点を越えては硬化されておらず、典型的には使用可能な $\equiv \text{SiH}$ 基の5~80%が反応しており、ポリ（オルガノヒドロシロキサン）プレポリマーの場合には、後述するように、このような反応した基が90%以下である液体または固体のヒドロシレーション

架橋可能な組成物全てをいう。ここで、ゲル点とは、材料を加熱した時に、その材料がもはや流動しなくなり、もはや有機溶剤に溶解しなくなる点である。

【0015】本明細書で使用する“架橋されたポリマー(crosslinked polymer)”という用語は、“プレポリマー”という用語について上述したように、上記ゲル点まで、または、ゲル点を越えてヒドロシレーション架橋可能な組成物を硬化させる生成物を包含するものである。この用語は、さらに、架橋されたポリマー類および少なくとも実質的に架橋されたポリマー類をも包含する。

【0016】本明細書で使用する“架橋(crosslinking)”という用語は、特に、本発明の方法のコンテキストにおいて、十分に架橋を行うこと、および、少なくとも実質的に架橋を行うことを包含する。

【0017】本発明に適当なポリエン類とは、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有するものを含む。このようなポリエン類として好ましいものとしては、多環式ポリエン類があり、LEIBFRIED '779, LEIBFRIED '731, BARD et al. '360およびLEIBFRIED '809, 米国特許No. 5,013,809に開示されているようなものが挙げられる。

【0018】特に適当な多環式ポリエン類は、少なくとも2個の非芳香族性炭素-炭素二重結合をそれらの環内に有する多環式炭化水素化合物である。典型的な化合物としては、シクロペンタジエンオリゴマー類（例えば、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエンおよびテトラシクロペンタジエン）、ビスシクロヘプタジエン（すなわち、ノルボルナジエン）およびそのシクロペンタジエンとのディールス-アルダー(Diels-Alder)オリゴマー類（例えば、ジメタノヘキサヒドロナフタレン）、ノルボルナジエンダイマー、ヘキサヒドロナフタレンが挙げられ、前述のいずれかのオリゴマー類の置換誘導体、例えば、メチルジシクロペンタジエン類も含めてシクロペンタジエンオリゴマー類の置換誘導体もまた適当である。ジシクロペンタジエン（本明細書中では、DCPDとも称する）が好ましい。2種以上の多環式ポリエン類を組み合わせることもできる。

【0019】本発明のケイ素化合物としては、2個以上のケイ素に結合した水素原子、特に、少なくとも2個のヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基を有する、環状ポリシロキサン類、テトラヘドラルシロキシシラン類および直鎖ポリシロキサン類が挙げられる。2種以上の適当なケイ素化合物を組み合わせることもできる。特に、一以上の上記環状ポリシロキサン類および/または一以上の上記テトラヘドラルシロキシシラン類および/または一以上の上記直鎖ポリシロキサン類を使用することができる。

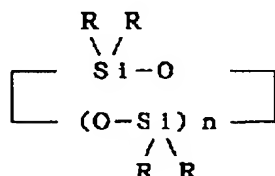
【0020】適当な上記ケイ素化合物としては、LEIBFRIED '779, LEIBFRIED '731, LEIBFRIED '134, LEIBFRIED '809, COWAN, およびBARD et al. '360, ならびに、L



AMOREAUX '432, 米国特許No. 3,197,432, LAMOREAUX '433, 米国特許No. 3,197,433およびLAMOREAUX '936, 米国特許No. 3,438,936に開示されているものが挙げられる。

【0021】 適当な環状ポリシロキサン類としては、一般式：

【化1】



〔式中、Rは、同一であっても、異なっていてもよく、水素、または、飽和置換もしくは非置換アルキル、または、アルコキシ基、あるいは、置換もしくは非置換芳香族またはアリーールオキシ基であり、nは、2～約20の整数であり、Rは、分子中の少なくとも2個のケイ素原子において、水素である。〕を有するものが挙げられる。

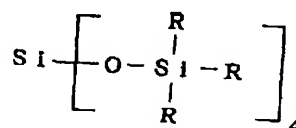
【0022】 メチルヒドロシクロシロキサン類（本明細書中で、MHCSとも称す）およびその混合物は、適当なこのような環状ポリシロキサン類である。例としては、例えば、テトラオクチルシクロテトラシロキサン、および、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン；テトラ-およびペンタ-メチルシクロテトラシロキサン；テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-およびヘプタ-メチルシクロペンタシロキサン；テトラ-、ペンタ-およびヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサンおよびテトラフェニルシクロテトラシロキサンが挙げられる。1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサンおよび1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、または、これらのブレンドが好ましい。

【0023】 最も好ましくは、ケイ素化合物は、複数のメチルヒドロシクロシロキサン類を含む。特に、過半の場合において、使用されるものは、実際、nが広範に変化する多数の種の混合物であり、以後、MHCSとは、このような混合物であるということができる。

【0024】 一般に、市販されているMHCS混合物は、約20%以下（より純粋な形態においては、2%程度）の低分子量直鎖メチルヒドロシロキサン類、例えば、ヘプタメチルヒドロシロキサン、オクタメチルヒドロシロキサン等を含む。一つの適当な市販混合物は、かつてはPetrarch, Bristol, PAに所在したHuls Americaから入手されるHuls M8830 MHCSである。

【0025】 テトラヘドラルシロキシラン類は、一般式：

【化2】

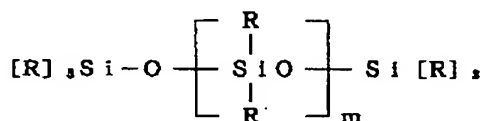


〔式中、Rは、上記定義通りであり、分子中の少なくとも2個のケイ素原子上で水素である。〕によって表される。

【0026】 例としては、例えば、テトラキスジメチルシロキシラン、テトラキスジフェニルシロキシランおよびテトラキスジエチルシロキシランが挙げられる。テトラキスジメチルシロキシランは、最もよく知られ、かつ、この群のなかで、好ましい種である。

【0027】 適当な直鎖ポリシロキサン類としては、一般式：

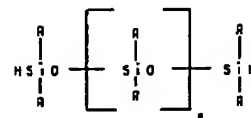
【化3】



〔式中、Rは、同一であっても、異なっていてもよく、水素、または、置換もしくは非置換飽和アルキル基、または、置換もしくは非置換フェニル基であり、少なくとも2個のRが水素であり、mは、約0～1000の整数である。〕を有するものが挙げられる。

【0028】 適当な上記直鎖ポリシロキサン類としては、一般式：

【化4】

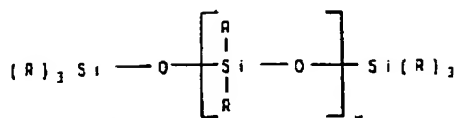


〔式中、nは、0～1000であり、Rは、アルキルまたはアリーール、好ましくは、LEIBFRIED '134およびLEIBFRIED '809に開示されているように、メチルまたはフェニルである。〕を有する直鎖で短い鎖の≡SiH末端ポリシロキサン類が挙げられる。

【0029】 これらの直鎖で、かつ、短い鎖の≡SiH末端ポリシロキサン類は、硬化された組成物に柔軟性を付与し、エラストマーを製造するために使用することができる。このようなポリシロキサン類の例としては、ジシロキサン類、トリシロキサン類、および、その他の短いシロキサンオリゴマー類、例えば、ヘキサメチルトリシロキサンが、低粘度、特に、低粘度が最も望まれるトランスファー成形用に有用である。



【0030】またさらに適当な直鎖ポリシロキサン類は、一般式：  
【化5】



〔式中、Rは、置換もしくは非置換飽和アルキル基または置換もしくは非置換フェニル基であり、Rの1%もしくは約1%～50%もしくは約50%、さらに好ましくは、Rの5%もしくは約5%～50%もしくは約50%は、水素であり、mは、5もしくは約5～1000もしくは約1000の整数、好ましくは、3もしくは約3～100もしくは約100の整数、さらに好ましくは、5もしくは約5～100もしくは約100の整数であり、mの最大値は、最も好ましくは、約60である。〕を有する直鎖ポリ（オルガノヒドロシロキサン）類である。

【0031】典型的な直鎖ポリ（オルガノヒドロシロキサン）類としては、トリメチルシロキシ末端メチルヒドロポリシロキサン、トリメチルシロキシ末端ジメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、ジメチルシロキシ末端ジメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、ジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン、トリメチルシロキシ末端メチルオクチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、ジメチルシロキシ末端フェニルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端メチルシアノプロピルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端3-アミノプロピルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端2-フェニルエチルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマー、および、トリメチルシロキシ末端2-(4-メチルフェニル)-エチルメチルシロキサンメチルヒドロシロキサンコポリマーが挙げられる。

【0032】使用することのできるポリ（オルガノヒドロシロキサン）類としては、COWANにおいて開示されたものが挙げられる。

【0033】少なくとも一つのエポキシ官能基を含む化合物（これらの化合物は、本明細書ではまた、エポキシ官能性化合物とも称する）としては、少なくとも一つのエポキシ官能基を有する化合物、例えば、モノマー類および樹脂類、および、エポキシ官能基を有するこれらのポリマーが挙げられ、これらは、このような官能基および官能基を介して開環重合を受け、2種以上のこのようなエポキシ官能性化合物は、組合わせて使用することが

できる。適当なエポキシ官能性化合物であるエポキシ樹脂は、ZAHIRの米国特許No. 4,954,580に開示されているものである。

【0034】適当なエポキシ官能性化合物は、エポキシオクテン、ブタジエンモノオキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（Ciba Geigy Corporation, Hawthorne, NYからCY 179として入手可能）、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジペート（Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc., Danbury, CTからERL 4299として入手可能）、および、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スビロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン（Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc.からERL 4234として入手可能）が挙げられる。

【0035】さらに他の適切なエポキシ官能性化合物としては以下のようなものが挙げられる：

— エポキシノボラック樹脂（例えば、好ましくは約600～1000の分子量を有するフェノール-ホルムアルデヒドコポリマー（例えば、ミシガン州ミッドランドのダウケミカル社とダウプラスチック社から市販されている平均分子量が約680のDEN 431）やフェノール-ジシクロペンタジエンコポリマーのグリシジルエーテル、およびクレゾール-ホルムアルデヒドコポリマーのグリシジルエーテル）；

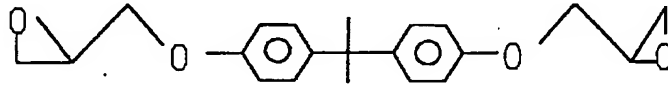
— ポリグリコールエポキシ樹脂（例えば、ポリアルキルオキシドのグリシジルエーテル）；

【0036】— 脂環式エポキシド（例えば、ビニルシクロヘキサンモノオキシド（VCMO, ユニオン・カーバイド・ケミカルズ社およびプラスチック・カンパニー社から市販）、ビニルシクロヘキサジオキシド（ERL 4206として市販、本品もユニオン・カーバイド・ケミカルズおよびプラスチック・カンパニーから市販）、リモネンオキシド（ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ社から市販）、リモネジオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシド、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルアクリレート、グリシジルアクリレート、ジシクロペンタジエンモノオキシド、およびジシクロペンタジジオキシド）；

【0037】— グリシジル置換アミン（例えば、テトラグリシジルメチレンジアニリン、テトラグリシジルジアミノベンゼン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-メチレンビスベンゼンアミン、およびトリグリシジルイソシアヌレート）；

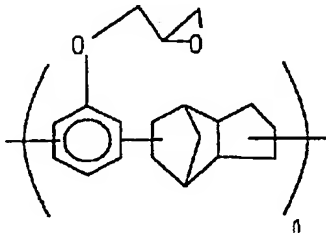
— ビスフェノールAのグリシジルエーテル（本化合物は式

【化6】



を有し、ダウプラスチック社とダウケミカル社からDER 332として市販されている)、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテル、およびビスフェノールFのグリシジルエーテル；

— フェノール—DCPDコポリマーのグリシジルエーテル（例えば、式【化7】



を有して、ダウプラスチック社とダウケミカル社から市販されている平均分子量が約620のTactix 556)；

— ダウプラスチック社とダウケミカル社から市販されているDER-500シリーズのエポキシ樹脂（本化合物は、臭素化ビスフェノールAをベースとした固体エポキシ樹脂である）；

【0038】— ダウプラスチック社とダウケミカル社から市販されているDER-600シリーズのエポキシ樹脂（本化合物は、ビスフェノールAをベースとした固体エポキシ樹脂であって、nが1より大きい平均繰り返し構造単位を有する）；

— ダウプラスチック社とダウケミカル社から市販のDEN-431（本化合物は、低粘度のエポキシノボラック樹脂である）；および

— エピクロロヒドリン—ビスフェノールAコポリマーのグリシジルエーテル。

本発明に適したエポキシ官能性化合物は、前述のような開環重合可能なエポキシ官能基もしくはエポキシ官能基の他に、少なくとも1つのヒドロシレーション反応性の炭素—炭素二重結合を含んでもよい。ビニル官能基やアリル官能基を有するエポキシ官能性化合物がこの範疇に含まれ、例えば上記の特定の脂環式エポキシド—すなわち、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、リモネンオキシド、リモネンジオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシド、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルアクリレート、グリシジルアクリレート、ジシクロペンタジエンモノオキシドなどがある。

【0039】本発明に適したさらに他のエポキシ官能性化合物は、ケイ素を含有したエポキシ官能性化合物（すなわち、上記の少なくとも1つのヒドロシレーション反

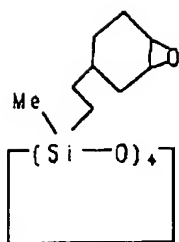
応性の炭素—炭素二重結合を有するエポキシ官能性化合物と、少なくとも1つのヒドロシレーション反応性の≡SiH基を有するケイ素化合物とのヒドロシレーション反応生成物）である。こうしたケイ素含有エポキシ官能性化合物としては、ケイ素化合物が完全にエポキシ置換されているもの（すなわち、各≡SiH基がこのようなエポキシ官能性化合物と反応している）、ならびにケイ素化合物が部分的にだけエポキシ置換されているもの（このようなエポキシ官能性化合物に対して未反応の少なくとも1つの≡SiH基を有する）がある。

【0040】これらのケイ素含有エポキシ官能性化合物を作製するための適切なエポキシ官能性化合物は、上記のような少なくとも1つのヒドロシレーション反応性の炭素—炭素二重結合を有するエポキシ官能性化合物を含む。適切なケイ素化合物としては、上記のケイ素化合物も含めて、環状のポリシロキサン、四面体状のシロキシラン、および線状のポリシロキサンなどがある。さらに他のエポキシ官能性化合物としては、CRIVELLOらによる「“ケイ素含有エポキシ樹脂の合成、特性決定、および光開始によるカチオン重合”、ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス：パートA：ポリマーケミストリー、Vol. 28, 479~503ページ（1990）」に開示されているケイ素含有エポキシ官能性化合物（例えば、モノマーやオリゴマー）がある。さらに、ZAHIRに明記されているエポキシシロキサンも含まれる。

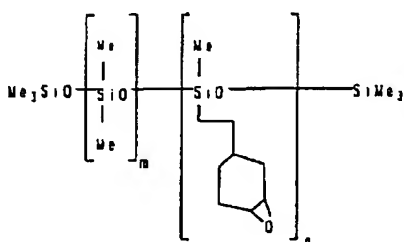
【0041】特に好ましいのは、シクロヘキセンオキシド末端のシロキサン、グリシジル末端のシロキサン、シクロヘキセンオキシドで完全に置換された線状のヒドロシロキサン、シクロヘキセンオキシドで完全に置換された環状のヒドロシロキサン、シクロヘキセンオキシドで部分的に置換された線状のヒドロシロキサン、シクロヘキセンオキシドで部分的に置換された環状のヒドロシロキサン、グリシジルで完全に置換された線状のヒドロシロキサン、グリシジルで完全に置換された環状のヒドロシロキサン、グリシジルで部分的に置換された線状のヒドロシロキサン、およびグリシジルで部分的に置換された環状のヒドロシロキサンである。適切なケイ素含有エポキシ官能性化合物の特定の例としては、1, 3-ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル）テトラメチルジシロキサン（BTMDS）、式

【0042】

【化8】

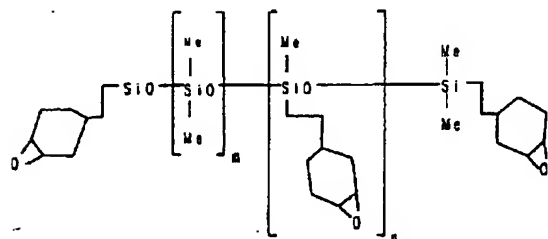


を有する1, 3, 5, 7-テトラメチル-テトラキス  
(3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル)シクロテ  
トラシロキサン ( $D^{VCHO}_4$ )、式  
【化9】



を有する、ビニルシクロヘキセンモノオキシドと線状ジ  
メチルメチルヒドロシロキサンコポリマーとの完全にエ  
ポキシシクロヘキシル置換されたヒドロシレーション生  
成物（本生成物の分子量は約3200~4800、mは  
約20~40、そしてnは約6~11であり、線状ジメ  
チルメチルヒドロシロキサンコポリマーは、ニュージャ  
ージー州PiscatawayのHuls American Inc. からPS123. 5として市販されて  
いる）、および式

【0043】  
【化10】



を有する、ビニルシクロヘキセンモノオキシドと線状フ  
ェニルメチルメチルヒドロシロキサンコポリマーとの完  
全にエポキシシクロヘキシル置換されたヒドロシレーシ  
ョン生成物（本生成物の分子量は約1800~250  
0、mは約2~7、そしてnは約6~11であり、線状  
フェニルメチルメチルヒドロシロキサンコポリマーはH  
uls American Inc. からPS129. 5として市販されている）。本明細書では、これら最後  
2つのヒドロシレーション生成物をそれぞれPS12

3. 5-VHCOおよびPS129. 5-VHCOと呼  
ぶ。ケイ素含有エポキシ官能性化合物を作製するための  
適切な方法は、CRIVELLOらによる前記文献、C  
RIVELLOらによる「遷移金属によって触媒され  
るレジオ選択的な開環重合およびヒドロシレーショ  
ン」, Macromol. Chem., Macromol  
1-Symp., 54/55, p. 189~198 (1  
992)」、およびCRIVELLOらによる「開環  
重合とヒドロシレーションのためのレジオ選択的なロジ  
ウム含有触媒」, ジャーナル・オブ・ポリマーサイエ  
ンス：パートA：ポリマーケミストリー, Vol. 30,  
p. 1~11 (1992)」に開示されている方法を含  
む。

【0044】本発明の硬化剤は、本発明のエポキシ官能  
性化合物の硬化を容易にするもの、具体的にはこのよう  
なエポキシ化合物の開環重合を容易にするものである。  
特に好ましい実施態様では、このような硬化剤は、開環  
重合においてエポキシ官能性化合物と重合するような化  
合物である。このような硬化剤の2種以上を組み合わせ  
て使用することもできる。適切な硬化剤としては、ZAHIR  
に開示されているものがある。適切な硬化剤の1  
種は無水物、特に、ナディック無水物 (nadica  
nhydrides) (NA)、メチルナディック無水  
物 (MNA、アルドリッチ社から市販)、フタル酸無水  
物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル  
酸無水物 (HHPA、ニュージャージー州Newark  
のアンハイドライド・アンド・ケミカルズ社から市  
販)、メチルテトラヒドロフタル酸無水物 (MTHP  
A、アンハイドライド・アンド・ケミカルズ社から市  
販)、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 (MHHP  
A、アンハイドライド・アンド・ケミカルズ社から市  
販)、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ヘ  
キサクロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物  
(Chlorentic Anhydride—イリ  
ノイ州ローズモントのヴェルシコールケミカル社から市  
販)、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水  
物、マレイン酸無水物 (MA、アルドリッチ社から市  
販)、コハク酸無水物 (SA)、ノネニルコハク酸無水  
物、ドデセニルコハク酸無水物 (DDSA、アンハイド  
ライド・アンド・ケミカルズ社から市販)、ポリセバシ  
ン酸ポリ無水物、およびポリアゼライン酸ポリ無水物等  
のポリカルボン酸無水物である。

【0045】他の適切な硬化剤は、芳香族アミンや脂肪  
族アミン（例えば、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミ  
ン、芳香族ポリアミン、および複素環式ポリアミン等）  
を含めたアミン類である。特に適切な例としては、1,  
4-シクロヘキサン-ビス (メチルアミン)、1, 3-  
ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサ  
ン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミ  
ン、N-アミノエチルピペラジン (AEP、アルドリッ

チ社から市販)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、およびポリアミノスルホン〔例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン(4, 4'-DDS, チバガイギー社から市販)、4-アミノフェニルスルホン、および3-アミノフェニルスルホン〕等がある。

【0046】さらに、エチレングリコール(EG, アルドリッチ社から市販)、ポリ(プロピレングリコール)、およびポリ(ビニルアルコール)等のポリオール類;ならびに約550~650の平均分子量を有するフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、約600~700の平均分子量を有するp-tert-ブチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、および約1200~1400の平均分子量を有するp-n-オクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂(これらはニューヨーク州シェネクタディのシェネクタディ・ケミカルズ社から、それぞれHRJ-2210, HRJ-2255, SP-1068として市販されている)等のフェノール-ホルムアルデヒド樹脂;なども適切な硬化剤である。さらにフェノール-ホルムアルデヒド樹脂に関しては、398の分子量を有するフェノール-ホルムアルデヒド樹脂(ニュージャージー州TeaneckのアジノモトUSA社からCG-125として市販)とCTUGアナミンとの組み合わせ物も適切である。

【0047】フェノール性ヒドロキシル基を含有した他の樹脂〔レゾルシノールをベースとした樹脂やカチオン重合によって形成される樹脂(例えば、DCPD-フェノールコポリマー)〕も使用することができる。さらに他の適切な樹脂としては、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂やユリア-ホルムアルデヒド樹脂がある。本発明においては、市販の異なった組成物を硬化剤として使用することもできる。こうした組成物の1つはAH-154であり、本品はアジノモトUSA社から市販されているジシアンジアミドタイプの配合物である。他の適切な組成物としては、アンカマイド(Ancamide)400(本品は、ポリアミド、ジエチルトリアミン、およびトリエチレンテトラミンの混合物である)、アンカマイド506(本品は、アミドアミン、イミダゾリン、およびテトラエチレンペンタアミンの混合物である)、およびアンカマイド1284(本品は、4, 4'-メチレンジアニリンと1, 3-ベンゼンジアミンとの混合物である)等がある。これらの配合物は、“パシフィック・アンカー・ケミカル、パフォーマンス・ケミカル部、エアプロダクツ・アンド・ケミカルズ社、ペンシルバニア州アレンタウン”から市販されている。

【0048】さらに他の適切な硬化剤としては、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン(本品は、アジノモトUSA社からATUとして市販されている)、脂肪族ジヒドラジド(本品は、アジノモトUSA社からアジキ

ュアー(Ajicure)UDHとして市販されている)、およびメルカプト末端ポリサルファイド(本品は、イリノイ州シカゴのモートン・インタナショナル社からLP-540として市販されている)などがある。硬化剤を使用する場合、1種以上の硬化促進剤(curing accelerator)や触媒作用性の硬化剤(catalytic curing agent)を存在させてもよい。適切な硬化促進剤としてはZAHIRに開示されているものがある。

【0049】適切な硬化促進剤の1種に、アミン類(特にジメチルアニリン)、そしてさらにはトリエチルアミンやオクチルジメチルアミン等の第三アミン類と、三フッ化ホウ素または三塩化ホウ素との錯体があり、1つの適切な例は、ジメチルアニリンと三フッ化ホウ素との錯体( $\text{BF}_3 \cdot \text{DMA}$ ) (アルドリッチ社から市販)である。さらに、1, 1'-メチレンビス(3-メチルピペリジン)(MBMP, アルドリッチ社から市販)、ジメチルベンジルアミン(DMBA)、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(TDMAMP, アルドリッチ社から市販)、ヘキサメチレンテトラミン、および1, 6-ビス(ジメチルアミノ)ヘキサン等の第三アミン; N-4-クロロフェニル-N', N'-ジメチル尿素(モノロン)、N-3-クロロ-4-メチルフェニル-N', N'-ジメチル尿素(クロロトルロン)、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N', N'-ジメチル尿素、N-(2-ヒドロキシ-4-ニトロフェニル)-N', N'-ジメチル尿素、およびアミキュアー(Amicure)UR2T(置換尿素配合物、パシフィック・アンカー・ケミカル社から市販)等の尿素誘導体;ならびにイミダゾール、ベンズイミダゾール、1-メチルイミダゾール、3-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール(1, 2-DMI, アルドリッチ社から市販)、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2, 4-EMI, アルドリッチ社から市販)、1-ビニルイミダゾール(1-VI, アルドリッチ社から市販)、2-ビニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2-フェニルイミダゾール、および1-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2-フェニルイミダゾール等の置換もしくは非置換イミダゾール類も適切である。プレポリマーが使用される場合は、有機ホスフィン(を硬化促進剤として使用することができ、トリフェニルホスフィンが適切な例である)。

【0050】本発明の硬化可能なブレンド物の硬化を起こさせ、これによって最終硬化生成物を得るために、ヒドロシレーション触媒を配合することができる。例えば、この触媒は、 $\equiv \text{SiH}$ 基とそのための炭素-炭素二重結合が存在する場合、あるいは条件がヒドロシレーションを起こさせるのに適している場合、ヒドロシレーション反応を容易にする。さらに、エポキシ官能価を介し

ての開環重合が硬化メカニズムとして作用する場合、ヒドロシレーション触媒と有効な $\equiv\text{SiH}$ 基は（これら両方が本目的に対して充分に存在しているならば）、エポキシの硬化を触媒するよう協同的に作用する。こうした作用の態様については、CRIVELLOらによる

「遷移金属によって触媒されるレジオ選択的な開環重合およびヒドロシレーション」, Macromol. Chem., Macromol.-Symp., 54/55, p. 189~198 (1992)」、CRIVELLOらによる「開環重合のための新規な白金含有開始剤」, ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス: パート A: ポリマーケミストリー, Vol. 29, p. 1853~1863 (1991)」、およびCRIVELLOらによる「開環重合のための新規な白金開始剤」, ポリマープレプリント, Vol. 32, p. 338~339 (1991)」に説明されている。開環重合は、これら文献の説明にしたがって行うことができる。

【0051】使用された場合、ヒドロシレーション触媒は、硬化可能なブレンドの総重量に基づいて約5-60 ppmの量提供されることが好ましい。指示されたように十分量の $\equiv\text{SiH}$ 基およびヒドロシレーション触媒が開環重合を触媒化するために存在する場合、それから同様に重合が起る十分なエポキシ官能性が存在するならば、このような重合は硬化剤の不存在においてでさえ起るだろう。この点において、指示されたように又その開環重合を触媒化するために十分量の $\equiv\text{SiH}$ 基及びヒドロシレーション触媒がたとえ存在していたとしても、このような硬化剤および任意に加えて硬化促進剤の存在は本発明の範囲内であることは注目される。

【0052】ヒドロシレーション触媒は、第VIII族元素の金属及び錯体を含む好ましいヒドロシレーション触媒は、白金（例えばストレム・ケミカル・インク（Strem Chemical, Inc.）マサチューセッツ州ニューブリポートから市販されているジクロロ（1, 2-シクロオクタジエン）白金（II）、 $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ 、ジベンゾニトリル白金ジクロライド、炭素上の白金）を含む。

【0053】反応性及び価格の点で適当である1種のこのような触媒は、塩化第二白金酸（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）であり、又ハルス・アメリカ（Huls America）からPCO75として市販されているジビニルテトラメチルジシロキサンの白金錯体及びハルス・アメリカから市販されている白金含有触媒PCO72（白金ジビニル錯体）及びPCO85が又適する。1種の好ましい触媒は、例えばLEIBFRIED ' 779及びBARD等 ' 360に開示されているような塩化第二白金酸とジシクロペンタジエンの錯体である。第二の好ましい触媒は、示された $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ である。

【0054】本発明の硬化可能なブレンド用のヒドロシ

レーション触媒としてCRIVELLO等による“Novel Platinum-Containing Initiators for Ring-Opening Polymerizations”, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 29, 頁1853-1863 (1991)に開示された触媒が又適する。

【0055】本発明のブレンドが可能であることが好ましい。このような硬化可能なブレンドは、必須の成分の通常の混合のような適当な方法で製造できる。一般的な問題として、硬化自体は、熱的に起ることが好ましい。

1種の適当な方法として、その硬化可能なブレンドは真空のもとで脱気され、それから例えば窒素のような不活性雰囲気中で加熱が行なわれる。硬化可能なブレンドの硬化中に起る反応では、ヒドロシレーション及びエポキシ開環重合が前述の議論と一致する。

【0056】第1の態様において、その硬化可能なブレンドは、ヒドロシレーション触媒、およびポリエチン、シリコン化合物及びエポキシ官能性化合物を含む反応体、その外に指示された硬化剤のような使用できる追加の成分を含む。硬化剤が存在する場合、硬化促進剤は同様に含有できる。これらの反応体は適宜ブレンドされ、それから硬化した生成物が得られるまで、適する硬化が行なわれる。

【0057】この第1の態様において、そのポリエチン及びそのシリコン化合物の少なくとも1種は、2を越えるヒドロシレーション反応性基を有する。その硬化手順はこのようなポリエチン及びシリコン化合物のヒドロシレーションを起すように行なわれそしてそれによってそれらの架橋を提供しそして又そのエポキシ官能性化合物及びシリコン化合物のヒドロシレーションを起す。そのエポキシ官能性化合物が少なくとも1つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有し、その上硬化はそのエポキシ官能性の開環重合を起すように行なわれる。

【0058】第2の態様において、その硬化可能なブレンドはそのヒドロシレーション触媒以外にシリコン化合物、少なくとも1個のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合をさらに有するエポキシ官能性化合物、硬化剤そして任意に硬化促進剤を含む。この場合、そのブレンドはポリエチンをほとんど含まず、又はまったく含まないことがより好ましい。

【0059】第二の態様の上述のブレンドに関する変形としてそのエポキシ官能性化合物及びシリコン化合物は、別々の初期工程においてその示されたヒドロシレーション触媒の存在において反応される。これはそのシリコン化合物のヒドロシレーション反応性 $\equiv\text{SiH}$ 基とそのエポキシ官能性化合物のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合間のヒドロシレーション反応

である。

【0060】このようなハイドロシレーションは正しい相対割合の指示されたシリコン化合物及びエポキシ官能性化合物及び適当量、好ましくは約5～5000ppmのハイドロシレーション触媒を混合することによって行なわれることができる。この混合物はハイドロシレーションが開始される温度に加熱されそしてその後適する反応条件が保持されそのハイドロシレーション反応を少なくとも実質上完了させる。

【0061】この開始工程の結果は、前に述べたようにエポキシで置換されたシリコン化合物、すなわちシリコン含有エポキシ官能性化合物である。それから硬化手順に供されるその硬化可能なブレンドはこのエポキシで置換されたシリコン化合物、その外硬化剤及び任意に硬化促進剤を含んでいる。

【0062】その指示された別々の、初期の工程がこの第2の態様において使用されても又は使用されなくても、そのエポキシ官能性化合物の量は、そのシリコン化合物ハイドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基の完全なハイドロシレーション又は少なくとも実質上完全なハイドロシレーションを起すように十分であることが好ましい。さらに好ましい態様として、そのエポキシ官能性化合物はモノオレフィンであり、すなわち1個のこのようなハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を供給する。

【0063】このようにモノオレフィンであるそのエポキシ官能性化合物の場合、このようなエポキシ官能性化合物によって寄与されるハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合対ハイドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基の比は好ましくは1:1、又はほぼ1:1である。従って、別々の初期の工程が使用される場合、それから得られた生成物は完全に又は少なくとも実質上完全にエポキシで置換されたシリコン化合物又はシリコン含有エポキシ官能性化合物であろう。

【0064】CRIVELLO等による“The Synthesis, Characterization, and Photoinitiated Cationic Polymerization of Silicon-Containing Epoxy Resins”, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 28, 頁479-503 (1990)において記載された前述のシリコン含有エポキシ官能性化合物及びZAHIRにおいて特定されたそのエポキシシロキサンはこのように完全にエポキシ置換されたシリコン化合物として適する。さらにこれらの化合物は、CRIVELLO等及びZAHIRに記載された方法に従って製造できる。

【0065】その指示された別々の、初期の工程が使用される場合、その硬化は、そのエポキシ官能性の開環重

合を提供するように行なわれる。この初期工程の不存在において、このような開環重合に加えてそのシリコン化合物及びそのエポキシ官能性化合物のハイドロシレーションが同様に起るようになされる。

【0066】さらに第3の態様において、エポキシで置換されたシリコン化合物は上述のようになされることのできる初期工程として又製造される。しかしながら、ここではその炭素-炭素二重結合含有エポキシ官能性化合物の量は、そのシリコン化合物の部分的ハイドロシレーションのためのみで十分である。従ってこの初期工程から生ずるものは部分的にエポキシ化されたシリコン化合物である。

【0067】従ってポリエンはこの態様の硬化可能なブレンドには含まれる。このようなポリエンの量は、指示された部分的にエポキシで置換されたシリコン化合物において未反応に残っているハイドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基の完全なまたは少なくとも実質上完全なハイドロシレーションを提供するように十分であることが好ましい。

【0068】前述の第二の態様に関して、そのエポキシ官能性化合物は、例えば指示されたように1個のこのようなハイドロシレーション反応性二重結合を供給するモノオレフィンであることが好ましい。このような場合において、シリコン化合物及びその炭素-炭素二重結合含有エポキシ官能性化合物は、そのエポキシ官能性化合物のハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合に比較して過剰の、ある場合にはわずから過剰のハイドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基を提供するような量である。

【0069】より詳しくは、そのエポキシ官能性化合物はこのようにモノオレフィンである場合、そのシリコン化合物中のハイドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基対そのエポキシ官能性化合物中のハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合の割合は、1:1を越える。従って、ポリエンの量は、少なくとも1:1又はほぼ1:1の割合を上昇させるために十分なハイドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を提供するような量である。換言すれば、例えば部分的にエポキシで置換されたシリコン化合物を製造する場合において、その初期のシリコン化合物によって寄与されるハイドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基対その初期エポキシ官能性化合物とそのポリエンの合計量の比は1:1又はほぼ1:1であろう。

【0070】この第三の態様について、ポリエンの量とエポキシ官能性化合物の量とは従って反比例し、このような情況においては、そのようなポリエン及びエポキシ官能性化合物によって供給されるハイドロシレーション反応性の炭素-炭素二重結合に関係する“量”である。具体的に述べると、一部エポキシ置換されたケイ素化合物を製造するのに比較的多量のエポキシ官能性化合物を用いる場合、ブレンド中のポリエンの量はそれに応じて少

なくなる。

【0071】更に、一部エポキシ置換されたケイ素化合物を製造する際に用いられるポリエンとケイ素化合物の少なくとも一方はヒドロシレーションにより架橋がもたらされるように2つより多いヒドロシレーション反応性の部位を有する。硬化は第二の態様においてヒドロシレーションを行うのに適した手法に従って行うことができる。

【0072】エポキシ官能性化合物は開環重合を維持するのに十分な、好ましくは主たる硬化機構たる開環重合を行わせるのに十分なエポキシ官能基を与えるそのような量で用いることができる。ここで、硬化剤及び、場合によっては、硬化促進剤が同様に用いることができる。

【0073】この硬化性ブレンドにエポキシ官能基の重合を触媒する十分な量のヒドロシレーション触媒とヒドロシレーション反応性SiH基が存在するならば、そのような硬化剤及び硬化促進剤の存在はこの目的には必須でない。しかし、そのような場合でも、硬化剤及び、場合によっては、硬化促進剤を含めることができる。

【0074】更に、第三態様のこの変法においては、硬化は、指定されたヒドロシレーションをもたらしことに加えて、エポキシ官能基の開環重合をもたらしように行われる。従って、ここでは、一部エポキシ置換ケイ素化合物を製造する際に用いられるケイ素化合物は2つより多いヒドロシレーション反応性部位を有し、そのためそのような重合は架橋をもたらし。

【0075】第四の態様において、硬化性ブレンドはブレポリマー、好ましくは架橋性ブレポリマー、更に好ましくは架橋性の有機ケイ素ブレポリマー、及びエポキシ官能性化合物を含んで成り；そして特に好ましい態様においては、ポリエン及びケイ素化合物はそのような架橋性ブレンドに、そのようなポリエン及びケイ素化合物から成る反応体からヒドロシレーションによって製造された、指定された架橋性有機ケイ素ブレポリマーの形で与えられる。ヒドロシレーション触媒及びそのようなブレポリマー、並びにエポキシ官能性化合物及び、限定されるものではないが、前記の硬化剤及び硬化促進剤等の任意の追加成分、更には追加のポリエン及びケイ素化合物を含むこの硬化性ブレンドは同様に硬化操作付される。

【0076】前記の同じヒドロシレーション触媒はブレポリマーを製造する際に使用することにも同様に適している。そのような触媒が白金触媒であるような場合、モノマーの重量基準で白金として約0.0005～約0.05重量%の触媒濃度が好ましい。

【0077】この第四の態様に関し、硬化性ブレンドのブレポリマーがそのようなブレンドの硬化を行うのに十分な量の、そのブレポリマーの製造に際して用いられるヒドロシレーション触媒を含有しているならば、本発明の硬化した組成物はヒドロシレーション触媒を更に加える必要なしに得ることができる。別法として、この硬化

性ブレンドは、必要ならば、追加のヒドロシレーション触媒を含んでいることができる。

【0078】本発明に適した架橋性の有機ケイ素ブレポリマーに、レイブフリード(LEIBFRIED)の'779号、レイブフリードの'731号、レイブフリードの'134号、バード(BARD)等の'360号及びコワン(COWAN)に開示されるようなブレポリマーがある。本発明に適した架橋性ブレポリマーにはまた、バード等の'303号、米国特許第5,068,303号、バーニア(BURNIER)の'048号、米国特許第5,025,048号、バーニアの'735号、米国特許第5,118,735号並びに米国特許出願第593,161号(1990年10月5日出願)、同第593,168号(1990年10月5日出願)、同第685,360号(1991年4月15日出願)及び同第764,746号(1991年9月24日出願)に開示されるようなブレポリマーがある。

【0079】好ましい架橋性の有機ケイ素ブレポリマーは：

【0080】(a) 少なくとも2個のヒドロシレーション反応性の炭素-炭素二重結合を有する少なくとも1種のポリエン；及び

【0081】(b) 少なくとも2個のヒドロシレーション反応性の $\equiv\text{SiH}$ 基を有する、環式ポリシロキサン類、正四面体シロキシラン類及び線状ポリシロキサン類より成る群から選択される少なくとも1員から成る少なくとも1種のケイ素化合物；

【0082】を含んで成り；そしてその少なくとも1種のポリエンとその少なくとも1種のケイ素化合物の内の少なくとも一方は2個より多いヒドロシレーション反応性の部位を有しているものである。少なくとも1種のケイ素化合物は3個又は4個以上のヒドロシレーション反応性の $\equiv\text{SiH}$ 基を有しているのが更に好ましい。

【0083】そのようなブレポリマーに適したポリエン及びケイ素化合物は本明細書に記載されるものである。

【0084】本発明の架橋性ブレポリマーは指定された架橋性有機ケイ素ブレポリマー、即ち前記で詳細に論じた、少なくとも1種のポリエンと1種又は2種以上の環式ポリシロキサン及び／又は正四面体シロキシラン及び／又は線状ポリシロキサンを含んで成るブレポリマーである場合、少なくとも1種のポリエンが寄与する全ヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合の、少なくとも1種ケイ素化合物が寄与するヒドロシレーション反応性 $\equiv\text{SiH}$ 基に対する比は0.1:1又は約0.1:1～1.5:1又は約1.5:1の範囲にあるのが好ましい。この比は0.5:1又は約0.5:1～1.2:1又は約1.2:1の範囲にあるのがより好ましい。この比は0.8:1又は約0.8:1～1.2:1又は約1.2:1の範囲にあるのが更に好ましい。この比は1:1又は約1:1であるのが最も好ましい。



【0085】本発明の架橋性有機ケイ素プレポリマーに関して更に述べると、このようなプレポリマーにはポリエー、好ましくは多環ポリエーと反応せしめられている、ヒドロシレーション反応性の $\equiv \text{SiH}$ 基を有する線状ポリ（有機ヒドロシロキサン）から成る架橋性の線状ポリ（有機ヒドロシロキサン）プレポリマーが包含される。多環ポリエーのような適当なポリエーには本明細書で論じられているものがある。

【0086】これらの架橋性線状ポリ（有機ヒドロシロキサン）プレポリマーにおいて、そのようなヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基の好ましくは5～90%、更に好ましくは少なくとも30%、最も好ましくは30～60%は、しかして、ポリエーと反応せしめられている。これらのプレポリマーに適切な線状ポリ（有機ヒドロシロキサン）は本明細書で論じられたものであって、前記一般式のものと及び前記典型的な線状ポリ（有機シロキサン）の両者が適用可能である。

【0087】本発明の架橋性プレポリマーは、限定されるものではないが、レイブフリードの'779号、レイブフリードの'731号、レイブフリードの'134号、バード等の'360号、バード等の'303号、バーニアの'048号、バーニアの'735号及びコワンに、また米国特許出願第593,161号、同第593,168号及び同第685,360号に記載されるプロセス工程及び触媒を含めて、前記の手法と成分を用いて製造することができる。プレポリマーの形成反応は熱的に、或いはヒドロシレーション触媒又はラジカル生成剤、例えばペルオキシド及びアゾ化合物の添加によって促進させることができる。

【0088】本発明の架橋性プレポリマーとして前記の架橋性有機ケイ素プレポリマーを製造する1つの方法は単に、成分、即ちポリエー、ケイ素化合物及びヒドロシレーション触媒を含む成分を正しい相対比率で混合し、得られた混合物を反応開始温度にもたらす方法である。その後は、反応を所望とされるプレポリマーを得るのに必要な完結度まで進めるべく適正な温度条件が維持される。

【0089】これに関し、使用される反応条件は、本明細書において定義される用語の意味内、即ちプレポリマーは一部硬化されているが、そのゲル点まで又はゲル点を越えて硬化されてはいないと言う意味内のプレポリマーを得るのに必要な条件である。例えば、所要成分の混合物は約30～80℃において数時間保持され、次いで有効ヒドロシレーション反応性の $\equiv \text{SiH}$ 基の必要割合、好ましくはその5～80%が反応せしめられた時点で中断される。この重合は、更に好ましくは、有効ヒドロシレーション反応性の $\equiv \text{SiH}$ 基の30～65%、最も好ましくは、30～50%が反応せしめられるように行われる。

【0090】指定されたプレポリマーの製造は2段階法

として行うことができる。そのような場合、プレポリマーが最終的に製造されるときに使用されるポリエーがそれ自体まずそのプレポリマーと同じようにして製造される。これに関し、そのようなポリエーはヒドロシレーション触媒、ケイ素化合物及び初期ポリエー本明細書で議論されているようなポリエーがそのような初期ポリエーとして適している一の混合物を加熱してヒドロシレーション反応を行うことによって得られる。更に明確には、このポリエーはレイブフリードの'134号及びレイブフリードの'809号に記載される方法で製造することができる。

【0091】ポリエーのこの調製のために、使用する材料ポリエー (initial polyene) とシリコン化合物の比率は、反応に関与可能なヒドロシレーション (hydrosilation) 反応性炭素-炭素二重結合が、ヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基に対して過剰量存在するような割合にする；すなわち、材料ポリエーのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合とシリコン化合物のヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基の比率が、約2:1から約10:1の間になるようにする。この反応の後に未反応のまま残っている過剰量の材料ポリエーは、慣用されている除去法-例えば、真空中の蒸留-のような適当な任意の方法によって取り除く。

【0092】生成ポリエーにおいて、材料ポリエーに由来するヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合の総計と、シリコン化合物由来のヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基の割合は、好ましくは、少なくとも1.8:1または少なくとも約1.8:1であり；より好ましくは、1.8:1または約1.8:1より大きい。さらに好ましくは、1.8:1または約1.8:1より大きく、2.2:1または約2.2:1以下である；最も好ましくは、1.8:1または約1.8:1より大きく、2.0:1または約2.0:1以下である。この生成ポリエーの生成において、シリコン化合物由来のヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基は、材料ポリエーに同様に由来するヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合と完全に、または、少なくとも実質的に完全に反応する。この場合、"少なくとも実質的に完全に"とは、約90%またはそれ以上の $\equiv \text{SiH}$ 基が反応したことを意味する。

【0093】材料ポリエーに由来するヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合については、上述した $\equiv \text{SiH}$ 基とこのように完全には反応していないものは、さらにヒドロシレーションに使用することができる。従って、生成ポリエーには少なくとも2個のヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合が提供される。従って、この生成ポリエーは、例えば前述の第四の態様に示した、プレポリマーを含む本発明の硬化性ブレンド (curable blend) のために、プレポリマーの調



製に用いることができる。さらに、この生成ポリエンを同様に、例えば前述の第一、第二および第三の態様に示した、ブレポリマーを使用しない本発明の硬化性ブレンドのためにポリエンとして使用できる。これらの、ポリエンの生成に関与するが $\equiv \text{SiH}$ 基とは反応しなかったヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合のうち、反応した材料ポリエンの一部である-そして、得られた反応後のポリエンの一部となっている-ヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合は、前述した二段階工程の第二工程において、追加されたシリコン化合物のヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基と反応することができる。この第二工程は、架橋可能なブレポリマーの調製であり、そのような生成ポリエンおよび追加のシリコン化合物を用い、前述したように架橋可能なオルガノシリコンブレポリマーの調製方法に従って行うことができる。

【0094】このような二段階ブレポリマーにおいては、生成ポリエンに由来するヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合の総計と、追加のシリコン化合物由来のヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基の割合は、好ましくは、架橋可能なオルガノシリコンブレポリマーの調製に関して前述した割合と同じである。すなわち、好ましくは、0.1:1または約0.1:1から1.5:1または約1.5:1までの範囲であり、より好ましくは、0.5:1または約0.5:1から1.2:1または約1.2:1までの範囲であり、さらに好ましくは、0.8:1または約0.8:1から1.2:1または約1.2:1までの範囲であり；最も好ましくは、1:1または約1:1である。具体的には、本発明の架橋可能な線状ポリ（オルガノヒドロシロキサン）ブレポリマーの製造については、本明細書中で述べるように、ヒドロシレーション触媒とポリサイクリックポリエンを混合し熱を加えて複合物を形成させる。次に、この複合物とポリ（オルガノヒドロシロキサン）を混合して、前述したオルガノシリコンブレポリマーの場合と同様に、望みのブレポリマーを得るために適切な反応条件を適用する。

【0095】具体的には、反応混合物を約40℃から80℃に熱する；オルガノシリコン架橋性ブレポリマーの調製に関して前述したように、反応温度は数時間の間保たれ、利用可能なヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基が望みの割合だけ反応した時点で反応を止める。望みの割合とは、このポリ（オルガノヒドロシロキサン）ブレポリマーの場合、好ましくは、 $\equiv \text{SiH}$ 基のうちの5%から90%である。さらに好ましくは、そのような利用可能なヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基の30%から60%が反応するようにポリマー化が行われる。すぐ次に述べる論議は、前述したような低い温度下の反応によって、望みのポリ（オルガノヒドロシロキサン）ブレポリマーを得るための適切なポリサイクリックポリエンに関するものであるが、このような論議は、本問題についての現時点でのもっとも深い理解に従って提供さ

れる。この論議は、本発明の範囲を制限するためのものではない。

【0096】特に、ヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合のヒドロシレーション反応性 $\equiv \text{SiH}$ 基に対する割合が、架橋されたポリエンを得るのに適している場合であっても、望みのポリ（オルガノヒドロシロキサン）ブレポリマー、好ましくは、流動可能で、熱硬化性ポリ（オルガノヒドロシロキサン）ブレポリマーをこのような低い温度下での反応によって得るためには、適切なポリサイクリックポリエンを必要とすると思われる；適切なポリサイクリックポリエンとは、化学的に区別可能なヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合、すなわち、ヒドロシレーションにおいて他の結合よりも反応性の高い結合を有しているものをいう。これらのポリサイクリックポリエンには、例えば、ジシクロペンタジエン並びにシクロペンタジエントリマーのようなシクロペンタジエンオリゴマー、及びメチルジシクロペンタジエンが含まれる。

【0097】第四の態様の硬化は、第一の態様に用いられたのと同様の条件に従って実施することができる。さらに、今まで記載した成分以外の成分を本発明に含ませることもできる；該成分は、本発明の熱硬化性ブレンドに、および/または、ブレポリマーを採用する場合は該ブレポリマーの調製に、成分並びにブレポリマーの性質に応じて提供される。さらに、そのような添加の成分に関しては、それらの特定の成分について具体的に記載するがそれらは本発明を制限するものではなく、また、具体的に記載されていない成分でも適切なものもありうるということを理解されたい。例えば、米国特許出願 第764,746号に少なくとも一つの第二シリコン化合物であると特定されている物質はそのような適切な添加成分である。この成分は、本発明の硬化性ブレンドに原材料として提供できるものとして、および/または、ブレポリマーの調製に使用できるものとして特に注目される。さらに、別の添加成分としては、米国特許出願 第593,168号並びに第764,829号に記載されたような難燃剤が含まれる。さらに、また別の成分としては、1992年2月21日に提出された米国特許出願 第893,610号に記載されたような反応速度調節成分が含まれる。さらに、また別の成分として、炭素（グラファイト）、石英、アラミド（aramid）並びに他のポリマー繊維を本発明の熱硬化性ブレンドに含ませることができる；これらの物質は、本発明の液体ブレポリマーによって非常に良好に濡れることができるので優れたマトリックス材料である。繊維は、不織性、一方向、織性（woven）、繊維性（fabric）等の型のものを使用できる；適切な繊維並びにブレブレッグはBARD' 360に記載されているものを含む。

【0098】充填剤並びに顔料のような添加物もまた容易に含ませることができる。ひる石、雲母、ウォラストナ

イト（珪灰石）、炭酸カルシウム、砂、シリカ、煙霧状シリカ、融解シリカ、セラミックビーズ、中空ガラス、ガラス球、ガラスビーズ、粉碎ガラス、廃棄ガラス並びに他の無機質充填剤は、含ませることのできる充填剤の例である。充填剤は、補強剤若しくは充填剤として、および成形物のコストを削減するための増量剤として機能することができる；特に、ガラス球は、低密度の複合材料（composite）の調製に有用である。充填剤は、さらに、粘性修飾のような他の目的のために使用することもできる。充填剤は、本発明の硬化性ブレンドの重量の約15%まで含ませることができ、ガラス繊維を使用されていない場合はもっと高い割合まで、すなわち約95%まで含ませることができる。

【0099】安定剤（抗酸化剤）は、本発明の硬化性ブレンド中におけるブレポリマーの保存安定性、並びに最終硬化生成物中の温度酸化安定性を保持するのに有用である。例として、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル）-（3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ブチルプロパンジオエート（Tinuvin™ 144としてチバーガイギーコーポレーション、Hawthorne, NYから入手可能）、または、オクタデシル 3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート（オクタデシル 3-（3',5'-ジ-第三-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネートとしても知られている）（Naugard™ 765としてユニローヤルケミカルコーポレーション、Middlebury, CTから入手可能）とビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル-セバケート）（Tinuvin™ 765としてチバーガイギーコーポレーションから入手可能）の組み合わせが挙げられる。安定剤は一般に硬化性ブレンドのブレポリマーの重量の約0.5%から約3.0%の量を用いる。

【0100】強度を高めるために一つ若しくは複数のエラストマーを加えることもできる。分子量が100,000より小さい炭化水素エラストマー並びに低分子量シロキサンエラストマーが好ましい。炭化水素エラストマーの例には、低分子量エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、低分子量ブチルゴム、部分的に水素化された低分子量ポリイソブレン若しくは天然ゴム、および、部分的に水素化された低分子量ポリブタジエン若しくはスチレン-ブタジエン コポリマーが含まれる。シロキサンゴムの例には、低分子量ビニル若しくはSiH末端を有するポリジメチル/ジフェニルシロキサン コポリマーが含まれる。低分子量エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン並びに分子量5500から7000の分子量を有するエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンポリマーが好ましい。最も好ましいのはTrilene 65エラストマー（ユニローヤルケミカルコーポレーションから入手可能）である。1種類また

は複数種類のエラストマーは重量基準で、通常、組成物の全量の0.5-20%、好ましくは3-12%、最も好ましくは5-10%である；場合によってはより高レベルのエラストマーを使用することも可能である。一般に、米国特許出願 第593,161号並びに第685,360号に記載されたようなエラストマーを使用することができる。特に、本発明の硬化性ブレンドの前述した第二の態様に関して、混合成分としてシアン酸エステル樹脂を採用することができる。

【0101】前述した第三の態様について、エポキシ官能性は、従来知られている存在する基材、繊維、フィラーに対して改良された接着性を提供できる。さらに、そのようなエポキシ官能性は、ブレンドの成分（熱可塑性樹脂およびエラストマーのような非反応性のもの、および種々の熱硬化性樹脂、反応性オリゴマーのような反応性のもの）と含まれている官能化エラストマーとの適合性を改善することができる。そのような異なる熱硬化性樹脂を含む場合、この樹脂のヒドロシレーションと硬化メカニズムは、硬化工程において同時に生じうる。さらに、そのような他の熱硬化樹脂とエポキシ官能性との相互作用若しくは反応は、適合性の改善に寄与しうる。

【0102】一般に、本発明の硬化性組成物および硬化性組成物の製造に用いる成分の相対割合および種々のタイプに関して述べると、種々のファクターに従って、当業者が過度の実験を行うことなしに定めることができる。そのようなファクターには、非限定的なものとして、各成分の適合性（相互に反応するかどうか）や、それらが反応する場合は生じる反応の化学量論が含まれ；さらに別のファクターには硬化性ブレンドおよび硬化性生成物に望まれる特性がある。この点に関し、考慮すべき比率の一つの組は、本発明の組成物の製造において、全ヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合と、ブレポリマーの製造に寄与したかまたは最終の硬化性生成物に寄与したかにかかわらず、究極的に全供給源（即ち、ポリエチン、シリコン化合物、およびエポキシ官能性化合物）に由来する全ヒドロシレーション反応性SiH基との割合である。好ましくは、この割合は0.1:1または約0.1:1ないし1.5:1または約1.5:1の範囲であり、より好ましくはこの割合は0.5:1または約0.5:1ないし1.2:1または約1.2:1の範囲であり、さらに好ましくはこの割合は0.8:1または約0.8:1ないし1.2:1または約1.2:1の範囲である。最も好ましくは、この範囲は1:1または約1:1である。

【0103】この点で、硬化剤を使用する場合、その与えられる量は、それらが使用されるエポキシ化合物の技術において常用されているようなものである。好ましくは、使用する硬化剤の量は、1エポキシ当量に対して、約0.7~1.5当量の硬化剤の官能基を与えるようなものである。

【0104】更に詳細には、アミン硬化剤については、使用するアミンの量は、好ましくは、エポキシ当量当たり0.75～1.25当量のアミン水素を与えるようなものである。ポリカルボン酸無水物の場合、硬化剤の好適な量は、エポキシ当量当たり0.4～1.1当量の無水物基を与えるようなものである。

【0105】硬化剤の活性（特に硬化活性）を増すために硬化促進剤を使用する。特に好適な機能として、エポキシ官能化合物の開環重合における、硬化剤の関与を高めるために硬化促進剤を使用する。硬化促進剤は、通常、ブレンド中の全成分の重量を基準に0.1%又は約0.1%～6%又は約6%の割合で使用し、したがって、好ましくは、促進剤を触媒量で使用する。

【0106】ブレポリマーを使用する場合、このようなブレポリマー及びエポキシ官能化合物は、本発明の硬化組成物が得られるようにするいずれの相対割合でも使用できる。好ましくは、このようなブレポリマー及びエポキシ官能化合物は、それらが混和し得るいずれかの相対割合で使用する。

【0107】この点で、化学構造の類似性は多数成分の混和性に影響を与える因子であり、ブレポリマーと一緒に使用できるエポキシ官能化合物の量を制限する際に、この点でこのような成分の化学構造が接近するほど、不混和性因子はより少なくなる。したがって、エポキシ官能化合物がシリコン含有エポキシ官能化合物である場合、その化学構造の、本発明の架橋性オルガノシリコンブレポリマーのそれとの類似性は、このような混和問題を軽減する。

【0108】前述と矛盾しないで、混合は、シリコン含有エポキシ官能化合物のシリコン置換基が線状及び／又は環状ポリシロキサン及び／又は四面体シロキサンにより与えられる場合、特に容易であり、架橋性ブレポリマーは相応して線状及び／又は環状ポリシロキサンから誘導される。このような場合、双方のシロキサン官能性から誘導される化学構造の特に接近することは、特に、共に使用し得るエポキシ官能化合物及びブレポリマーの相対量を制限する因子としての、不混和性をなくする。

【0109】従って、シリコン含有エポキシ官能化合物（特に、前述した通り、そのシリコン置換基が線状及び／又は環状ポリシロキサンにより与えられる場合、架橋性ブレポリマーは相応して線状及び／又は環状ポリシロキサンから誘導される）について、エポキシ官能化合物及び架橋性化合物のいずれの相対割合でも、硬化性ブレンド及び／又は硬化した生成物の所望の特性を得るために、ブレンドに使用できる。例えば、エポキシ官能化合物／ブレポリマーの総重量を基準に、エポキシ官能化合物は1%～99%のいずれかにより構成され、そしてブレポリマーは同様1%～99%のいずれかにより構成される。しかし、前で検討したシリコン含有エポキシ官能化合物以外のエポキシ官能化合物に関して、ブレポリ

マーに対する、使用可能なエポキシ官能化合物の量はこれらの2成分の間の限られた混和性により制限される場合が一般的である。この限られた混和性は、エポキシ官能化合物及びブレポリマーの間の化学構造の差異よりもたらされる。従って、過剰のエポキシ官能化合物を使用した場合、完全な混合を行うことができず、エポキシ官能化合物及びブレポリマーは層に分かれる。

【0110】この因子を考慮して、このようなエポキシ官能化合物は、好ましくは、エポキシ官能化合物／ブレポリマーの全量を基準に、5%又は約5%～30%又は約30%の範囲内の量に制限される。より好ましくは、その範囲は10%又は約10%～20%又は約20%である。

【0111】硬化中に起こる反応、得られる生成物の構造及びその成分の同定に関して、下記の検討（特に、エポキシ官能化合物、硬化剤及び硬化促進剤の活性、生成物の構造中のエポキシ官能化合物及び硬化剤の配置、多数ポリマーのからみ合った関係の構成並びにこのようなポリマーの組成に関して）を、現在においてこれらの事柄の最も了解されているところに従って与える。この検討は本発明の範囲を限定しようとするものではない。

【0112】ヒドロシレーション(hydrosilation)触媒の存在下での硬化は、利用できる炭素-炭素二重結合及び $\equiv SiH$ 基のヒドロシレーションをもたらす。例えば、ポリエチン及びケイ素化合物、又はポリエチン及び部分エポキシ置換ケイ素化合物が出発物質（例えば、前述した第一及び第三の実施態様の通りの）中に含まれている場合、反応は（充分な時間継続される場合）架橋したポリマーに完全に進行しうる。相応して、それが使用する架橋性ブレポリマー（例えば、前述した第四の実施態様の通りの）である場合、それはまだヒドロシレーションを受けるその未反応炭素-炭素二重結合及び $\equiv SiH$ 基のままであり、結果は、ブレポリマーの架橋したポリマーへ更に変換することである。

【0113】更に硬化の間、ヒドロシレーション触媒、及びケイ素化合物により与えられる $\equiv SiH$ 基、及び／又は架橋性ブレポリマー、及び／又は架橋したポリマーは、一緒になって、前述した通りにこの目的のために $\equiv SiH$ 基及びヒドロシレーション触媒の双方が充分に存在し、同様にこのような重合を支持するに足るエポキシ官能性がある場合に、もう一つの反応（即ち、エポキシ官能化合物の開環重合）を更に触媒する触媒系を提供する。更に、示した触媒の充分な存在にもかかわらず、充分な硬化剤、及び、場合により、硬化促進剤が存在する場合に、このような開環重合は依然として起こる。

【0114】このようにして硬化行程の間（第一、第三及び第四実施態様に関して、更に上で検討した通り）に、ヒドロシレーション及び開環重合が同時に起こる場合、従って、得られた硬化組成物は永久的にからみ合っ

及び開環重合生成物)を明らかに構成する。硬化生成物の特性は更にブレンド成分の一定の特徴に依存すると考えられる。

【0115】例えば、エポキシ官能化合物は、更に開環重合性であるが、形成する架橋ポリマー(又はそれが調製される成分)と反応性でもない場合、共有結合がこのようなエポキシ官能化合物及びポリマーの間に形成しない。従って、得られる硬化生成物は相互貫通性ポリマーネットワーク(即ち、複数のポリマーが永久的にからみ合っているのみで、結合はされていない)になりうると思われる。エポキシ官能化合物が、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、テトラグリシジルメチレンジアニリン、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、1, 3-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル)テトラメチルジスシロキサン(BTMDS)及び1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラキス(3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル)シクロテトラシロキサン( $D^{VHCO}$ )、又はグリシジルエーテルフェノール及びDCPDのコポリマーのいずれか一種または二種以上であるときの結果がこのようなものであると思われる。

【0116】しかし、エポキシ官能化合物が一種以上のヒドロシレーション-反応性炭素-炭素二重結合(例えば、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、及びリボネンオキシドを用いた場合のような)により与えられる場合、硬化はそれと $\equiv SiH$ 官能性との反応、並びに、このような $\equiv SiH$ 官能性とポリエン炭素-炭素二重結合との反応をもたらすと思われる。硬化中に前述した開環重合も起こり、生成物は、従って、前述した永久的にからみ合った複数のポリマーを特徴とするばかりでなく、開環重合をもたらすようなポリマーと架橋性プレポリマー及び/又はポリエン及びケイ素化合物から誘導される架橋ポリマーとの間の共有結合もまた特徴とする。

【0117】硬化した組成物の終局構造およびその他の特性は、硬化性配合物中に(例えばポリエン、ケイ素配合物、プレポリマー、エポキシ官能性配合物の他に)添加成分が存在するかどうか、さらにはそのような添加成分のどのような特定の組み合わせが用いられているか、というような因子によっても影響を受けるように思える。例えば、開環重合の間の前述した硬化剤の存在は、(例えば、どのような硬化剤が用いられているか、また、硬化促進剤も存在しているか、に依存して)どのような重合が起こるか、に明らかに影響を及ぼさる。

【0118】具体的に言うと、開環重合が起こっているが、しかしその開環重合の間にエポキシ官能性配合物と重合可能な添加成分(例えば硬化剤)が存在しない場合、その重合の間に起こるのは、エポキシ官能性配合物のポリエーテルを生成する単独重合だけであるように思える。その場合、さらには、ポリエンも同様に存在す

ば、硬化した組成物中には2つの編成ポリマー(interoven polymer)すなわち架橋ポリマーとポリエーテルが存在するように思える。

【0119】当然のことながら、従って、2つかそれ以上のエポキシ官能性配合物が用いられた場合、厳密に言えば、エポキシ官能性配合物の開環重合は単独重合ではなく、一方、上述したように、エポキシ官能性配合物も少なくとも一つのヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を有している場合、ポリマーどうしの間のこの共有結合も生じるように思える。

【0120】上述したように、硬化剤は、それが存在すれば硬化した組成物の構造に影響を及ぼすと思われる成分である。実際にそのような影響があるかどうか、またその影響とはどのようなものであるか、ということは、エポキシ官能性配合物との関係において、重合におけるその硬化剤の反応性に依存し、そしてまた、硬化促進剤がこの反応性に影響を及ぼすならば、硬化促進剤が存在するかどうかにも依存するように思える。

【0121】例えば、(すなわちエポキシ官能性配合物と比較して)用いられる硬化剤が一定程度の反応性しか有していない場合、複数の重合が同時に起こると思われる。例えば、エポキシ樹脂ホモポリマーと、エポキシ樹脂と硬化剤とのコポリマーの両者が得られると思われる。従って明らかに、硬化した組成物中には3つの編成ポリマー、すなわち架橋したポリマーとそのホモポリマーとそのコポリマーが存在するだろう。

【0122】これは、エポキシ樹脂とともに用いられる硬化剤がポリカルボン酸無水物である場合に当てはまるようだ。エポキシ樹脂は明らかに、単独重合してポリエーテルを生成し、またポリカルボン酸無水物と共重合してポリエステルを生成する。

【0123】しかし、比較的反応性の低い硬化剤については、付加的に存在する硬化促進剤によって(エポキシ樹脂と比較して)開環重合にあずかるための硬化剤の能力を高めることが可能なようであり、それによって、単独重合が起こる度合いは減少して、それに対応して、共重合が起こる度合いが増大する。硬化促進剤がそのような効果を十分に有している場合、その存在によって単独重合が排除されるか、または少なくとも実質的に排除される結果さえも生じて、共重合が優勢になると考えられる。起こると予想される共重合が実際に起こるという前提に立てば、硬化した生成物中には、さもないと明らかに形成されるポリエーテルが存在せず、2つの編成ポリマーだけが存在するだろう。

【0124】このことは、そのようなポリカルボン酸無水物が硬化剤であり、促進剤が用いられる場合に、当てはまると思われる。開環重合の結果ポリエステルが生成し、ポリエーテルは排除されるかあるいは少なくとも実質的に排除される。

【0125】しかし、硬化剤がそれ自体、その開環重合

において、明らかにエポキシ樹脂に匹敵するほど十分に反応性が高い場合、何らの硬化促進剤も、エポキシ樹脂の匹敵する単独重合であると思われるものを制限する必要がなく、あるいは妨げる必要さえなく、それによって明らかに2つの編成ポリマーを有する硬化生成物が得られる。このことはアミン硬化剤を用いる場合に当てはまる。その使用によって明らかに、ポリアミン/ポリオール共重合生成物が得られ、ポリエーテル単独重合生成物は排除されるだろう。

【0126】本発明の組成物は、例えば複合材料、接着剤、封入剤、注封材料、被覆剤など、電気部品の用途に適している。その組成物は特に、印刷回路板、グロブトップ封入剤(glob top encapsulants)、封入成形のための成形材料などに用いられるプレブレグや積層体の製造に有用である。

【0127】本発明の組成物を用いてプレブレグや積層体を製造するために、'360(BARD他、米国出願第593,168号、米国出願第764,829号、1991年9月24日出願)に開示されている工程を用いることができる。

【0128】出発原料としてプレポリマーを用い、本発明の硬化性配合物を使用してプレブレグを製造する場合、適当な工程は、強化繊維(例えばガラス繊維)に硬化性配合物を含浸するか、またはそのような強化材に硬化性配合物を注入することによって、プレブレグを成形することを含む。次いで、好ましくは、このようにして処理された強化材は、本発明の配合物が実質的に固体になる時点まで、さらに好ましくは少なくとも実質的に粘着性がなくなる時点まで、硬化される。しかし、このようにして得られるが、しかし非粘着性ではないプレブレグも本発明の範囲内である。

【0129】このようなプレブレグを製造する際に、本発明の硬化性配合物がポリエーテルとケイ素配合物を(上述したようにそれらから製造されるプレポリマーの代わりに、またはそれに加えて)使用する場合、この配合物は最初は部分的に硬化され、それによって、(好ましくは粘着性の)液体、半固体、または固体の組成物を得る。この組成物は強化材とともにこのようにして用いられる。プレブレグの製造はその他の点では上述の工程に従って行われる。

【0130】積層体を得るための適当な工程においては、プレブレグの個々の板が積み重ねられ、次いで水圧プレスによって加熱および加圧下で積層化される。本発明の配合物のさらなる硬化はこの処理によって行われる。

【0131】本発明を以下の実施例によって説明するが、これは例示を目的とするものであって、本発明の範囲を限定するものではない。特に言及しない場合、百分率、部などはすべて重量によるものである。

【0132】

【実施例】実験方法

#### 架橋結合可能なプレポリマーの製造

実施例1-20および23-45において利用されたプレポリマーは、以下の方法により製造された。

【0133】60.0g(1.0molの $\equiv SiH$ )のMHCS、20mlのトルエン、および119 $\mu l$ (7.5ppmのプラチナ)のPC072プラチナ触媒(Huls America)を、コンデンサーおよび落下ファンネルに取り付けられた500ml3首丸底フラスコに入れ、そして、内部を70°Cに加熱した。この加熱した混合物に、66gのDCPD(1.0molの $C=C$ )および131 $\mu l$ (7.5ppmのプラチナ)のPC072プラチナ触媒からなる混合物を落下ファンネルにより滴下し、それにより、DCPDにより提供されるヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合に対する、MHCSにより提供されるヒドロシレーション反応性 $\equiv SiH$ 基の比率を1:1にして; DCPD触媒混合物の添加の間、添加のスピードに合わせて温度を85°Cから90°Cに維持した。

【0134】DCPD触媒混合物の添加が完了後、1時間温度を70°Cに維持し、その後、室温に冷却した。このような冷却の後、6.63gの酸化防止剤組成物を該混合物に添加したが、該酸化防止剤は5/1 w/w Naugard(商標名)76/Tinuvin(商標名)765を38重量%で含むトルエン溶液からなった。

【0135】実施例21および22で利用されたプレポリマーは上記の方法にしたがって製造されたが、50.0g(0.83molの $\equiv SiH$ )のMHCSおよび50.0g(0.76molの $C=C$ )のDCPDを用いて、前記比率1:1に代えて $\equiv SiH$ 基の重量比を1.1:1にして $\equiv SiH$ が豊富なプレポリマーを提供した点が異なった。即ち、 $\equiv SiH$ に対するオレフィンの分子比は、実施例21の酸化リモネン、および実施例22の一酸化ビニルシクロヘキセンにより提供されるヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合を補償するように調節された。これら各々のエポキシ官能性化合物により提供されるヒドロシレーション反応性炭素-炭素二重結合は、両実施例において全オレフィン/ $\equiv SiH$ 比を1:1に増加させた。

#### 【0136】1,3-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)テトラメチルジシロキサン(BTMD S)の製造

66.0gの一酸化ビニルシクロヘキセン(VCHO、0.53mol)および20mgのトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドを、コンデンサーおよび落下ファンネルに取り付けられた250ml3首丸底フラスコに入れた。そして、フラスコを80°Cに加熱し、その後、落下ファンネルにより33.6gの1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(0.25mol)を滴下し; この滴下の間、滴下スピードに合わせて

温度を80℃に維持した。1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(1)の滴下完了後、オイルバスを用いて反応混合物を2時間40℃に維持し、そして室温に冷却した。過剰のVCHOを除去するために、クゲルロア(Kugelrohr)装置を用いて、60℃において、1 mm Hgの真空下で該反応混合物の減圧蒸留を実施した。生成物BTMDS(91.0 g, 95%)が回収された。

【0137】1, 3, 5, 7-テトラメチルーテトラキス(3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル)シクロテトラシロキサン(D<sup>VCNO</sup>)の製造

100 mlトルエン中の16.0 gの1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(D<sup>VC</sup>, 0.067 mol)溶液を、コンデンサー、水酸化カルシウム含有Dean-Starkトラップ、乾燥チューブ、および落下ファンネルに取り付けた3首丸底フラスコに入れた。該溶液を1.5時間還流し、そして、30℃に冷却した。最初に、41.0 gの一酸化ビニルシクロヘキセン(VCHO, 0.33 mol)、次に、200 μl(30 ppmのプラチナ)のPC072プラチナ触媒(Huls America)をシリンジにより加えた。外部氷冷バスを用いて反応温度を60℃以下に維持し；室温に温度が低下した場合は、オイルバスを用いて反応混合物を1.5時間、40℃に加温した。過剰のVCHOを除去するために、クゲルロア装置を用いて、60℃において、1 mm Hgの真空下で該反応混合物の減圧蒸留を実施した。生成物D<sup>VCNO</sup>(47.1 g, 96%)が回収された。

【0138】PS123.5メチルヒドロジメチルシロキサンコポリマーおよび一酸化ビニルシクロヘキセンのヒドロシレーション生成物(PS123.5-VHCO)の製造

20 mlトルエン中の45.9 gのメチルヒドロジメチルシロキサンコポリマー(PS123.5)および0.012 gのトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドを、コンデンサーおよび落下ファンネルに取り付けられた500 ml 3首丸底フラスコに入れた。15.0 gの一酸化ビニルシクロヘキセン(VHCO)を落下ファンネルにより滴下した後、該溶液を70℃に加温した。VHCOの滴下完了後、該溶液を2時間70℃に維持し、その時間の終わりにロトバップ(rotovap)により溶剤を除去した。次に、過剰のVCHOを除去するために、クゲルロア装置を用いて、50℃において、1 mm Hgの真空下で該反応混合物の減圧蒸留を実施した。生成物PS123.5-VHCO(56.7 g, 93%)が回収された。

【0139】PS129.5メチルヒドロフェニルメチルシロキサンコポリマーおよび一酸化ビニルシクロヘキセンのヒドロシレーション生成物(PS129.5-VHCO)の製造

20 mlトルエン中の50.0 gのメチルヒドロフェニルメチルシロキサンコポリマー(PS129.5)および0.022 gのトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドを、コンデンサーおよび落下ファンネルに取り付けられた3首500 ml 丸底フラスコに入れた。34.6 gの一酸化ビニルシクロヘキセン(VHCO)を落下ファンネルにより滴下した後、該溶液を80℃に加温した。VHCOの滴下完了後、該溶液を2時間85-90℃に維持し、その後、ロトバップ(rotovap)により溶剤を除去した。次に、過剰のVCHOを除去するために、クゲルロア装置を用いて、50℃において、1 mm Hgの真空下で該反応混合物の減圧蒸留を実施した。生成物PS129.5-VHCO(43.8 g, 36.5%)が回収された。

【0140】硬化させた組成物の製造

架橋結合可能なプレポリマーおよびエポキシ官能性化合物、および特定の実施例に関する、以下に記載する硬化剤も、および他の特定の実施例に関するさらに付加的な硬化促進剤も共に混合してブレンドを形成し；実施例に依存していずれかの付加的触媒をこのブレンドに添加するか、または上記プレポリマー中に残っている触媒を用いて簡単に硬化させるかした。これらブレンドを5"×5"×1/8"のテフロン加工された鋼製の型の上部スロットにそそぎ、そしてオープン中でアスピレーター真空下に置くことにより該ブレンドから空気を除いた。下記実施例において特定化される硬化サイクル下で、該型をオープン中で加温して硬化させた。

【0141】特性の測定

以下に提供されるデータに関して、動的弾性率をレオメトリック動的スペクトロメーターモデル7700(レオメトリックス社、ヒスカタエイ、NJ)により測定した。温度のスイープ(sweep)は10ラジアン/秒の固定フリクエンシーにおいて実施された。

【0142】温度重量曲線分析は、デュボン温度分析機(E. I. デュボンドネムルアンドカンパニー社、ウィルミントン、DE)により20℃/分で実施した。

【0143】温度力学分析および温度伸長係数は、デュボン温度力学分析機を用いて100 mgのロード、および10℃/分の伸長プローブを用いて測定された。

【0144】以下の実施例1-22は、硬化剤または硬化促進剤を用いずに架橋結合可能なプレポリマーおよびエポキシ官能性化合物からの硬化組成物の製造に関し；これら各実施例に関して硬化サイクルは170℃、1時間；250動的、4時間であった。実施例10に関しては、ブレンド中40 ppmの量で付加的なPC072触媒を加え；残りの実施例1-9および11-22においてはそのような触媒を加えなかった。

【表1】



実施例	エポキシ 官能性 化合物	ブレポリマー/ エポキシ官能性 化合物 (重量 (g))	T <sub>g</sub> (TMA, °C)	CTE (ppm/°C)		RDS		TGA (1000°C, N <sub>2</sub> , 残炭の 重量%)
				60- 100°C	30- 245°C	T <sub>g</sub> (°C)	G'@22°C (dynes/ cm <sup>2</sup> )	
1	BTMD6	13.5/1.5	観察せず	110	125	192	1.013x 10 <sup>10</sup>	44.3
2	BTMD6	12.0/3.0	125	135	147	-	-	-
3	BTMD5	10.5/4.5	134	137	167	-	-	33.6
4	CY179	13.5/1.5	観察せず	120	131	-	-	48.1
5	CY179	12.0/3.0	124	133	153	167	8.35x 10 <sup>9</sup>	38.5
6	CY179	10.5/4.5	122.6	146	165	-	-	34.7
7	DER332	12.0/3.0	観察せず	110	117	-15, 185	8.76x 10 <sup>9</sup>	46.1
8	DVCHO	9.0/1.0	-	-	-	-	-	-
9	Tactix 556	16.0/2.0	130	100	120	-	-	-
10	Tactix 556	14.0/6.0	99.7	95.7	107	-	-	-
11	ERL 4206	18.0/2.0	-	-	-	-	-	-
12	ERL 4299	18.0/2.0	238	115	130	-	-	49.4
13	ERL 4299	14.0/6.0	118.3	154	173	-	-	40.1
14	PS123, S-VCHO	9.0/1.0	136.2	102	151	-	-	43.2
15	PS123, S-VCHO	12.0/3.0	162.5	130	161	-	-	41.3
16	PS129, S-VCHO	9.0/1.0	123.6	111	150	-	-	51.3
17	PS129, S-VCHO	12.0/3.0	187.3	122	143	-	-	40.8
18	PS129, S-VCHO	10.5/4.5	観察せず	140	134	-	-	37.0
19	ERL 4234	13.5/1.5	148	103	123	-	-	44.5
20	DEN 431	13.5/1.5	142.2	107	149	-	-	52.3
21	酸化 リモネン	15.0/1.7	161.2	106	143	-	-	45.0
22	VCHO	13.0/1.4	165.0	108	142	-	-	48.0

【0145】以下の実施例23-37は架橋結合可能なブレポリマーおよびエポキシ樹脂に加えてエポキシ樹脂硬化剤を含む。

#### 【0146】実施例23

23. 75gのブレポリマーを1.25gのエポキシ配合物 (formulation) (0.78gのテトラグリシジルメチレンジアニリンをエポキシ官能性化合物として、および0.47gの4-アミノフェニルスルホン硬化剤として、1:1の分子比率で含む) および0.061g (ブレンド中24ppm) のPC075プラチナ触媒 (Huls America) と混合した。このブレンド、即ち、95重量%のブレポリマーおよび

5重量%のエポキシ配合物を含むブレンドを、2サイクルで硬化させた。

【0147】最初の硬化サイクルは125°C、2時間；150°C、4時間；200°C、2時間であった。次の硬化サイクルは250°C、2時間であった。

【0148】その結果硬化された組成物の特性は、以下のとおり、エポキシ官能性化合物または硬化剤を用いないブレポリマーのみから製造された硬化組成物の対応する特性と比較した。

【表2】



実施例	最大硬化温度 (°C)	RDS 分析		TGA 残基 % 1000°C/N <sub>2</sub>
		Tg (°C)	G' (dyne/cm <sup>2</sup> )	
23	150	156	1.07×10 <sup>10</sup>	51.4
	250	224	9.7×10 <sup>9</sup>	
MHCS/DCPD のみ (比較例)	150	163	9.4×10 <sup>9</sup>	51.2
	250	198	9.0×10 <sup>9</sup>	

【0149】上記データは、実施例23の硬化組成物中の単なる5重量%のエポキシ配合物の存在が、このようなエポキシ樹脂および硬化剤を用いずに製造された硬化組成物において見いだされるよりも高いガラス転移温度、および高いコンプレックスモジュラスをもたらすことが、動力学的分析による測定から示される。

#### 【0150】実施例24

20ppmのPC072プラチナ触媒 (Huls America) を含む18.0gのブレポリマーを1.1\*

\*gのERL4299 (Union Carbide) および0.9gのMHHPA (Anhybrides Chemicals社) と混合した。このブレンドを以下の硬化サイクル: 170°C, 1時間; 250°C, 4時間により硬化させた。その結果の生成物は以下の特性を有することが分かった。

#### 【表3】

Tg (°C) (TMA)	CTE (ppm/°C)		RDS 分析		TGA (% 残基 @ 1000°C N <sub>2</sub> 下)
	60-100°C	30-246°C	Tg (°C)	G' (dyne/cm <sup>2</sup> ) @ 22°C	
180.3	97.5	127	220	1.03×10 <sup>10</sup>	48.7

【0151】実施例22-37の各々において、硬化可能なブレンドは60ppmのPC072プラチナ触媒を含み、そして温度により170°C, 1時間で硬化させ、そして250°C, 4時間でポストキュアさせた。硬化可能なブレンド中に用いられたエポキシ樹脂および硬化\*

※剤の特徴、およびブレポリマーの量、エポキシ官能性化合物、および硬化剤、並びにその結果の硬化された組成物の特性は以下のとおりである。

#### 【表4】

実施例	エポキシ官能性化合物	硬化剤	ブレポリマー/ エポキシ官能性 化合物/硬化剤 (重量 (g))	Tg (TMA)	CTE (ppm/°C)		サンプルの記載
					60- 100°C	30- 245°C	
25	Tactix 556	MHHPA	18.0/1.32/0.68	観察せず	94.6	117	硬化
26	ERL 4206	MHHPA	18.0/1.32/0.68	観察せず	98.2	129	硬化, 透明
27	MHHPA	MHHPA	15.0/2.4/1.4	92.9	104	132	硬化, ボイド
28	Tactix 556	MHHPA	15.0/2.5/1.3	98.9	99.8	137	不透明, いくらかボイド
29	PS113.5-VCHO	MHHPA	13.5/1.13/0.38	160.0	109	148	不透明, 白
30	PS129.5-VCHO	MHHPA	9.4/0.6/0.4	160.4	109	137	かすんだ
31	PS129.5-VCHO	MHHPA	13.2/1.8/1.2	146.0	114	149	透明, いくらかボイド
32	DER332	Ancamide 400	13.5/1.5/0.75	*	*	*	硬化, 発泡
33	DER332	ASP	13.5/1.5/0.75	*	*	*	硬化, 発泡
34	DER332	Ancamide 506	18.0/1.25/0.75	*	*	*	硬化, ボイド
35	DER332	BF <sub>3</sub> ·DMA	13.5/1.5/0.75	117.6	128	171	硬化
36	DER332	4,4'-ODS	18.0/1.5/0.75	観察せず	100	116	硬化, 白 不透明
37	DER332	ERJ2210	12.0/2.25/0.75	79.9 & 195.5	105	134	不透明, 黄

\* ボイドが多すぎて温度化学分析 (TMA) には不通。

【0152】以下の実施例38-45は、架橋可能なブレポリマーおよびエポキシ樹脂に加えて、硬化剤および

硬化促進剤の両方を含む。

#### 【0153】実施例38

16.0gのプレポリマーを2.3gのDFR332 (Dow)、1.7gのMHHPA (Anhydrides and Chemicals社)、0.1gのDMBA、および60ppmのPC072プラチナ触媒 (Huls America) と混合した。このブレン\*

\*ドを以下の硬化サイクル: 170℃、1時間; 250℃、4時間により硬化させた。その結果の生成物は以下の特性を有することが分かった。  
【表5】

T <sub>g</sub> (°C) (TMA)	CTE (ppm/°C)		RDS 分析		TGA (% 残量 @ 1000°C N <sub>2</sub> 下)
	60-100°C	30-246°C	T <sub>g</sub> (°C)	G' (dyne/cm <sup>2</sup> ) @ 22°C	
147	88.0	129.0	132,190°C	1.173x10 <sup>10</sup>	49.4

実施例39-45の各々において、硬化可能なブレンドは60ppmのPC072プラチナ触媒を含み、そして温度により170℃、1時間で硬化させ、そして250℃、4時間でポストキュアさせた。硬化可能なブレンド中に用いられたエポキシ官能性化合物、硬化剤、およ

び硬化促進剤の特徴、およびプレポリマーの量、エポキシ官能性化合物、硬化剤、および硬化促進剤並びにその結果の硬化された組成物の特性は以下のとおりである。  
【表6】

実施例	エポキシ 官能性 化合物	硬化剤	硬化 促進剤	ポリマー/エポキシ官能性化合物/ 硬化剤/硬化促進剤 (重量 (g))	T <sub>g</sub> (TMA)	CTE (ppm/°C)		サンプルの記載
						60- 100°C	30- 246°C	
39	BTDS	MHHPA	DMBA	14.0/3.6/2.4/0.06	*	*	*	硬化、透明、 微少亀裂
40	ERL 4206	MHHPA	DMBA	16.0/1.32/0.68/0.02	145.8	105	143	硬化、透明
41	ERL 4299	MHHPA	DMBA	15.0/1.05/0.65/0.17	観察せず	100	121	硬化、かすんだ、 ポイド
42	Tactik 556	MHHPA	DMBA	15.0/1.1/0.6/0.08	131.4	99.7	148.0	淡褐色、 かすんだ
43	PS123.5- VCHO	MHHPA	DMBA	13.5/1.13/0.38/0.15	125.6	118	167	不透明、 白から淡褐色
44	PS129.5- VCHO	MHHPA	DMBA	14.1/0.9/0.6/0.15	122.5	112	158	透明、 いくらかポイド
45	PS129.5- VCHO	MHHPA	DMBA	12.0/1.8/1.2/0.15	64.0	123	217	透明

\* ポイドが多すぎて温度化学分析 (TMA) には不適。

【0154】最後に、本発明は特定の手段、材料および  
態様を引用して記載されているが、本発明は開示された

特定物に限定されるものではなく、請求の範囲のすべて  
の均等物に拡張されるものと認識されるべきである。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-263989

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int.Cl.

C08L 83/05

C08G 77/38

C08L 45/00

C08L 63/00

(21)Application number : 05-342689

(71)Applicant : HERCULES INC

(22)Date of filing : 03.12.1993

(72)Inventor : BARD JOHN K  
BRADY RICHARD L  
LEIBFRIED SR RAYMOND T  
LOO DEKAJ

(30)Priority

Priority number : 92 983450  
93 141653Priority date : 03.12.1992  
26.10.1993Priority country : US  
US

## (54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable compsn. which contains a specific polyene, a specific silicon compd., and an epoxy-functional compd., is excellent in mechanical and adhesive properties, and is useful for composite materials, printed circuit boards, etc.

CONSTITUTION: This compsn. contains a polyene (A) (e.g. dicyclopentadiene) having at least two hydrosilylation-reactive carbon-carbon double bonds, a silicon compd. (B) (e.g. methylhydrocyclosiloxane) which has at least two hydrosilylation-reactive SiH groups and comprises at least one compd. selected from among cyclic polysiloxanes, tetrahedral siloxysilanes, and linear polysiloxanes, and a compd. (C) (e.g. epoxyoctene) having at least one epoxy-functional group, provided at least either of the polyene or the silicon compd. has at least two hydrosilylation-reactive sites.

## \* NOTICES \*

JP0 and ISP1T are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim 1(s)]

[Claim 1](a) Polyene which has at least two HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bonds, (b) It is a silicon compound which has at least two HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SiH groups, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, at least one side of polyene and a silicon compound has a site of two or more HIDOROSHI ratic reactivity here — (c) — a constituent containing a compound which has at least one epoxy functional group and which can be hardened.

[Claim 2]Initial polyene in which polyene has a HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bond of at least two (a), (b) It is a silicon compound which has at least two HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SiH groups, A resultant with a silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least is included, A constituent which a ratio of a HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bond in initial polyene and \*\* SiH group in at least one silicon compound can harden [ which is at least about 1.8:1 / according to claim 1 ].

[Claim 3]A constituent which includes a HIDOROSHI ratic catalyst further and in which the hardening according to claim 1 is possible.

[Claim 4](a) The annular polysiloxanes which have a structural formula below (i) including at least one of the members chosen from a group which the (b) silicon compound becomes from the following compounds including at least one member chosen from a group which polyene becomes from polycyclic type polyene [Formula 1]R is the same or different and The substitution, the unsubstituted alkyl, or the alkoxy group of hydrogen or saturation, Or the tetra HEDORARU siloxysilane which it is substitution, unsubstituted aromatic series, or an aryloxy group, and n is 2 to about 20 integer, and has a structural formula below (ii) whose R is hydrogen about at least two silicon atoms [Formula 2]The straight chain polysiloxanes which R is as above-mentioned, and have a structural formula below (iii) about at least two silicon atoms in a molecule and R is hydrogen [Formula 3]R is the same or different and The substitution or the unsubstituted alkyl group of hydrogen or saturation, Or it is substitution or an unsubstituted phenyl group, and at least two R is hydrogen, The constituent which m can harden [ whose ratio of the HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bond in (i) polyene and \*\* SiH group in a (ii) silicon compound which are about 0 to about 1000 integer is about 0.1:1 to about 1.5:1 / according to claim 1 ].

[Claim 5](a) A constituent in which polyene contains at least one polycyclic type polyene chosen from cyclopentadiene oligomer and a group which consists of those substituted derivatives, and the (b) silicon compound contains two or more sorts of methylhydronalium cyclosiloxane and in which the hardening according to claim 4 is possible.

[Claim 6]A constituent which is at least one polycyclic type polyene chosen from a group which polyene becomes from a dicyclopentadiene, tricyclo pentadiene, tetracyclo pentadiene, and methyldicyclopentadienes and in which the hardening according to claim 5 is possible.

[Claim 7](a) Polyene contains at least one polycyclic type polyene chosen from cyclopentadiene oligomer and a group which consists of those substituted derivatives, (b) A constituent including at least one member as whom a silicon compound was chosen from a group which consists of a straight chain polysiloxane expressed with the following structural formulae and in which the hardening according to claim 4 is possible : [Formula 4]R is the same or different, it is the substitution of hydrogen or saturation, an unsubstituted alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group, at least three R is hydrogen, and m is about 0 to about 1000 integer, [Claim 8]A constituent in which polyene contains at least one member

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie?atw\\_u=http://www4.ipdl.inpit.go.jp/Toku...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie?atw_u=http://www4.ipdl.inpit.go.jp/Toku...) 2008/08/14

chosen from a dicyclopentadiene, tricyclo pentadiene, tetracyclo pentadiene, and a group that consists of methyldicyclopentadienes and in which the hardening according to claim 7 is possible.

[Claim 9]A constituent in which a compound which has at least one epoxy functional group has at least one HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bond further and in which the hardening according to claim 1 is possible.

[Claim 10]A constituent which contains a hardening agent further and in which the hardening according to claim 1 is possible.

[Claim 11]A constituent in which a hardening agent contains a polycarboxylic anhydride and in which the hardening according to claim 10 is possible.

[Claim 12]A constituent which contains a hardening accelerator further and in which the hardening according to claim 10 is possible.

[Claim 13]A constituent in which a hardening agent contains amines and in which the hardening according to claim 10 is possible.

[Claim 14]A hardened constituent which is obtained by putting on conditions suitable for a compound which polyene and a silicon compound construct a bridge from claim 1 in a constituent which can harden an any 1 paragraph statement of 13, and has at least one epoxy functional group carrying out ring opening polymerization.

[Claim 15](a) An organic silicon prepolymer including a HIDOROSHI ratic resultant of the following compounds and for which a bridge can be constructed, (i) Polyene which has at least two or more HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bonds, And it is a silicon compound which has a HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SiH group of at least two (ii)s, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, (b) in which at least one side of polyene and a silicon compound has a site of two HIDOROSHI ratic reactivity here — a constituent containing a compound which has at least one epoxy functional group and which can be hardened.

[Claim 16]Initial polyene in which it is a constituent in which the hardening according to claim 15 is possible, and polyene has a HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bond of at least two (a), (b)

It is a silicon compound which has at least two HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SiH groups, A resultant with a silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least is included, A constituent which a ratio of a HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bond in initial polyene and \*\* SiH group in at least one silicon compound can harden [ which is at least about 1.8:1 / above ].

[Claim 17]A constituent which includes a HIDOROSHI ratic catalyst further and in which the hardening according to claim 15 is possible.

[Claim 18](a) The annular polysiloxanes which have a structural formula below (i) including at least one of the members chosen from a group which the (b) silicon compound becomes from the following compounds including at least one member chosen from a group which polyene becomes from polycyclic type polyene [Formula 5]R is the same or different and The substitution, the unsubstituted alkyl, or the alkoxy group of hydrogen or saturation, Or the tetra HEDORARU siloxysilane which it is substitution, unsubstituted aromatic series, or an aryloxy group, and n is 2 to about 20 integer, and has a structural formula below (ii) whose R is hydrogen about at least two silicon atoms [Formula 6]The straight chain polysiloxanes which R is as above-mentioned, and have a structural formula below (iii) about at least two silicon atoms in a molecule and R is hydrogen [Formula 7]R is the same or different and The substitution or the unsubstituted alkyl group of hydrogen or saturation, Or it is substitution or an unsubstituted phenyl group, and at least two R is hydrogen, The constituent which m can harden [ whose ratio of the HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bond in (i) polyene and \*\* SiH group in a (ii) silicon compound which are about 0 to about 1000 integer is about 0.1:1 to about 1.5:1 / according to claim 15 ].

[Claim 19](a) A constituent in which polyene contains at least one polycyclic type polyene chosen from cyclopentadiene oligomer and a group which consists of those substituted derivatives, and the (b) silicon compound contains two or more sorts of methylhydronalium cyclosiloxane and in which the hardening according to claim 18 is possible.

[Claim 20]A constituent which is at least one polycyclic type polyene chosen from a group which polyene becomes from a dicyclopentadiene, tricyclo pentadiene, tetracyclo pentadiene, and methyldicyclopentadienes and in which the hardening according to claim 19 is possible.

[Claim 21](a) Polyene contains at least one polycyclic type polyene chosen from cyclopentadiene oligomer and a group which consists of those substituted derivatives, (b) A constituent including at least one

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie?atw\\_u=http://www4.ipdl.inpit.go.jp/Toku...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie?atw_u=http://www4.ipdl.inpit.go.jp/Toku...) 2008/08/14

member as whom a silicon compound was chosen from a group which consists of a straight chain polysiloxane expressed with the following structural formulae and in which the hardening according to claim 18 is possible: [Formula 8]R is the same or different, it is the substitution of hydrogen or saturation, an unsubstituted alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group, at least three R is hydrogen, and m is about 0 to about 1000 integer. [Claim 22]A constituent in which polyene contains at least one member chosen from a dicyclopentadiene, tricyclo pentadiene, tetraacyclo pentadiene, and a group that consists of methylcyclopentadienes and in which the hardening according to claim 21 is possible. [Claim 23]A constituent in which a compound which has at least one epoxy functional group has at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond further and in which the hardening according to claim 15 is possible.

[Claim 24]A constituent which contains a hardening agent further and in which the hardening according to claim 15 is possible.

[Claim 25]A constituent in which a hardening agent contains a polycarboxylic anhydride and in which the hardening according to claim 24 is possible.

[Claim 26]A constituent which contains a hardening accelerator further and in which the hardening according to claim 24 is possible.

[Claim 27]A constituent in which a hardening agent contains amines and in which the hardening according to claim 24 is possible.

[Claim 28]A hardened constituent which is obtained by putting on conditions suitable for a compound which polyene and a silicon compound construct a bridge from claim 15 in a constituent which can harden an any 1 paragraph statement of 27, and has at least one epoxy functional group carrying out ring opening polymerization.

[Claim 29]A manufacturing method of the hardened constituent according to claim 14 which polyene and a silicon compound construct a bridge in a constituent which can be hardened, and includes putting on conditions suitable for a compound which has at least one epoxy functional group carrying out ring opening polymerization.

[Claim 30]A manufacturing method of the hardened constituent according to claim 28 which an organio silicon prepolymer which can construct a bridge constructs a bridge in a constituent which can be hardened, and includes putting on conditions suitable for a compound which has at least one epoxy functional group carrying out ring opening polymerization.

[Claim 31]The manufacturing method according to claim 30 which makes a constituent which can be hardened heat-harden.

[Claim 32](a) It is a silicon compound which has at least three HIDOROSHI rati on reactivity \*\* SiH groups, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, (b) A compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond, and a constituent containing the (c) hardening agent and which can be hardened.

[Claim 33]A constituent which includes a HIDOROSHI rati on catalyst further and in which the hardening according to claim 32 is possible.

[Claim 34]The annular polysiloxanes which have a structural formula below (a) including at least one of the members as whom a silicon compound was chosen from a group which consists of the following compounds [Formula 9]R is the same or different and The substitution, the unsubstituted alkyl, or the alkoxy group of hydrogen or saturation, Or the tetra HEDORARU siloxysilane which it is substitution, unsubstituted aromatic series, or an aryloxy group, and n is 2 to about 20 integer, and has a structural formula below (b) whose R is hydrogen about at least two silicon atoms [Formula 10]The straight chain polysiloxanes which R is as above-mentioned, and have a structural formula below (c) about at least two silicon atoms in a molecule and R is hydrogen [Formula 11]R is the same or different and The substitution or the unsubstituted alkyl group of hydrogen or saturation, Or it is substitution or an unsubstituted phenyl group, and at least two R is hydrogen, Quantity in which the constituent of m which is about 0 to about 1000 integer is sufficient for the HIDOROSHI rati on of the HIDOROSHI rati on reactivity \*\* SiH group of a silicon compound to be completed substantially at least, The constituent containing the compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond and in which the hardening according to claim 32 is possible.

[Claim 35](a) A silicon compound contains two or more sorts of methylhydronalium cyclosiloxane, (b) A constituent which is chosen from a group which a compound which has at least one epoxy functional group

and at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond becomes from vinylcyclohexene mono- oxide and allyl glycidyl ether and in which the hardening according to claim 34 is possible.

[Claim 36]A constituent which contains a hardening accelerator further and in which the hardening according to claim 32 is possible.

[Claim 37]A hardened constituent which is obtained by placing under a condition characterized by comprising the following in which a compound carries out a HIDOROSHI rati on reaction, and (b) epoxy functional group carries out ring opening polymerization.

About a constituent in which the hardening according to claim 32 is possible, it is (a) (i) silicon compound. (ii) At least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond.

[Claim 38](a) An epoxy substitution silicon compound including a HIDOROSHI rati on resultant of the following compounds, (i) It is a silicon compound which has at least three HIDOROSHI rati on reactivity \*\* SiH groups, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, and (ii) — a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond, and a constituent containing the (b) hardening agent and which can be hardened.

[Claim 39]A constituent which includes a HIDOROSHI rati on catalyst further and in which the hardening according to claim 38 is possible.

[Claim 40]The annular polysiloxanes which have a structural formula below (a) including at least one of the members as whom a silicon compound was chosen from a group which consists of the following compounds [Formula 12]R is the same or different and The substitution, the unsubstituted alkyl, or the alkoxy group of hydrogen or saturation, Or the tetra HEDORARU siloxysilane which it is substitution, unsubstituted aromatic series, or an aryloxy group, and n is 2 to about 20 integer, and has a structural formula below (b) whose R is hydrogen about at least two silicon atoms [Formula 13]The straight chain polysiloxanes which R is as above-mentioned, and have a structural formula below (c) about at least two silicon atoms in a molecule and R is hydrogen [Formula 14]R is the same or different and The substitution or the unsubstituted alkyl group of hydrogen or saturation, Or it is substitution or an unsubstituted phenyl group, and at least two R is hydrogen, Quantity in which the constituent of m which is about 0 to about 1000 integer is sufficient for the HIDOROSHI rati on of the HIDOROSHI rati on reactivity \*\* SiH group of a silicon compound to be completed substantially at least, The constituent in which epoxy substitution of the epoxy substitution silicon compound is substantially carried out thoroughly at least by that cause including the compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond and in which the hardening according to claim 38 is possible.

[Claim 41](a) A silicon compound contains two or more sorts of methylhydronalium cyclosiloxane, (b) A compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond, A constituent including at least one member chosen from a group which consists of vinylcyclohexene mono- oxide and allyl glycidyl ether and in which the hardening according to claim 40 is possible.

[Claim 42]A constituent which contains a hardening accelerator further and in which the hardening according to claim 38 is possible.

[Claim 43]A hardened constituent which is obtained by placing a constituent in which the hardening according to claim 38 is possible under a condition in which an epoxy functional group carries out ring opening polymerization.

[Claim 44](a) a HIDOROSHI rati on resultant of the following compounds is included — epoxy substitution being carried out in part and, They are a silicon compound which has a HIDOROSHI rati on reactivity \*\* SiH group, and a silicon compound which has a HIDOROSHI rati on reactivity \*\* SiH group of at least two (i)s, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, And [ a compound and here ] where it has an epoxy functional group of at least one (ii), and at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond, Quantity of a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bond, it is sufficient quantity to carry out HIDOROSHI rati on of the silicon compound which has a HIDOROSHI rati on reactivity \*\* SiH group selectively — and (b) — a constituent containing polyene which has at least two HIDOROSHI rati on reactivity carbon-carbon double bonds and which can be hardened.

[Claim 45]A constituent which includes a HIDOROSHI ration catalyst further and in which the hardening according to claim 44 is possible.

[Claim 46](a) The annular polysiloxanes which have a structural formula below (i) including at least one member chosen from a group which the (b) silicon compound becomes from the following compounds including at least one member chosen from a group which polyene becomes from polycyclic type polyene [Formula 15]R is the same or different and The substitution, the unsubstituted alkyl, or the alkoxy group of hydrogen or saturation, Or the tetra HEDORARU siloxysilane which it is substitution, unsubstituted aromatic series, or an aryloxy group, and n is 2 to about 20 integer, and has a structural formula below (ii) whose R is hydrogen about at least two silicon atoms [Formula 16]The straight chain polysiloxanes which R is as above-mentioned, and have a structural formula below (iii) about at least two silicon atoms in a molecule and R is hydrogen [Formula 17]R is the same or different and The substitution or the unsubstituted alkyl group of hydrogen or saturation, Or it is substitution or an unsubstituted phenyl group, and at least two R is hydrogen, . At the reaction of at least one epoxy functional group which is about 0 to about 1000 integer, and the compound which has at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, m was left behind, while it had been unreacted. The constituent in which this constituent contains the polyene of sufficient quantity for the HIDOROSHI ration reaction of HIDOROSHI ration reactivity \*\*SiH of a silicon compound by which epoxy substitution was carried out selectively to be completed substantially at least and in which the aforementioned hardening according to claim 44 is possible.

[Claim 47](a) Polyene containing a dicyclopentadiene, a silicon compound containing the methylhydronalium cyclosiloxane of two or more sorts of (b), and (c) — being a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, and, A constituent including at least one member chosen from a group which consists of vinylcyclohexene mono-oxide and allyl glycidyl ether and in which the hardening according to claim 46 is possible.

[Claim 48](a) characterized by comprising the following — a silicon compound which has at least three HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH groups.

A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, (b) It is how to manufacture a constituent hardened from a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, the (c) hardening agent, and a mixture including (d) HIDOROSHI ration catalyst, and is a (i) silicon compound.

This mixture is placed under a suitable condition for at least one epoxy functional group and a compound which has at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond to carry out a HIDOROSHI ration reaction, and for a (ii) epoxy functional group carry out ring opening polymerization.

[Claim 49](a) A silicon compound contains two or more sorts of methylhydronalium cyclosiloxane, (b) A compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, A member chosen from a group which consists of vinylcyclohexene mono-oxide and allyl glycidyl ether is included. This mixture a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, Sufficient \*\*\*\*\* for making a HIDOROSHI ration reaction of a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group of a silicon compound complete substantially at least, the manufacturing method according to claim 48.

[Claim 50]The manufacturing method according to claim 48 with which a mixture contains a hardening accelerator further.

[Claim 51](a) An epoxy substitution silicon compound including a HIDOROSHI ration resultant of the following compounds, (i) It is a silicon compound which has at least three HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH groups, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, (ii) A compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, And the aforementioned manufacturing method including placing this mixture under a suitable condition to be the method of manufacturing a constituent hardened from a mixture containing the (b) hardening agent, and for an epoxy functional group carry out ring opening polymerization. [Claim 52](a) a silicon compound and (b) — a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, The manufacturing method according to claim 51 which carries out a HIDOROSHI ration reaction under existence of a HIDOROSHI ration reaction catalyst, and includes a preliminary process of manufacturing an epoxy substitution silicon

compound.

[Claim 53](a) A silicon compound contains two or more sorts of methylhydronalium cyclosiloxane, (b) A compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, A member chosen from a group which consists of vinylcyclohexene mono-oxide and allyl glycidyl ether is included. Quantity of a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond. The manufacturing method according to claim 51 with which it is sufficient quantity for HIDOROSHI ration of a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group of a silicon compound to be completed substantially at least, and epoxy substitution of the epoxy substitution silicon compound is carried out thoroughly substantially at least by that cause.

[Claim 54]The manufacturing method according to claim 51 with which this mixture contains a hardening accelerator further.

[Claim 55](a) A silicon compound which has \*\* SiH group of HIDOROSHI ration reactivity including a HIDOROSHI ration resultant of the following compounds and by which epoxy substitution was carried out selectively, (i) It is a silicon compound which has at least two HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH groups, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, (ii) A compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, (b) Polyene which has at least two HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bonds and (c) HIDOROSHI ration reaction catalyst, and here, Quantity of a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, . It is sufficient quantity to carry out HIDOROSHI ration of the HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group of a silicon compound selectively. Under a condition that it is the method of manufacturing a constituent hardened from a \*\*\*\*\* mixture, and polyene considers a HIDOROSHI ration reaction as a

silicon compound by which epoxy substitution was carried out selectively, The aforementioned manufacturing method including placing this mixture.

[Claim 56](a) a silicon compound and (b) — a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, The manufacturing method according to claim 55 which carries out a HIDOROSHI ration reaction under existence of a HIDOROSHI ration reaction catalyst, and includes a preliminary process of manufacturing an epoxy substitution silicon compound.

[Claim 57](a) Polyene contains two or more sorts of cyclopentadiene oligomer, (b) A silicon compound contains two or more sorts of methylhydronalium cyclosiloxane, (c) A compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, A member chosen from a group which consists of vinylcyclohexene mono- oxide and allyl glycidyl ether is included, . At a reaction of at least one epoxy functional group and a compound which has at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, quantity of polyene was left behind, while it had been unreacted. The manufacturing method according to claim 56 which is sufficient quantity for a HIDOROSHI ration reaction of HIDOROSHI ration reactivity \*\*SiH of a silicon compound by which epoxy substitution was carried out selectively to be completed substantially at least.

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JP0 and JP01T are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Industrial Application] This invention relates to the method for manufacturing these constituents, concerning the organic silicon constituent which new hardening is possible and was hardened. [0002] [LEIBFRIED '779 and United States patent No. 4, 900, 779, LEIBFRIED '731, United States patent No. 4, 902 and 731, LEIBFRIED '134, United States patent No. 5,077,134, and BARD et al. '360, and United States patent No. 5,008,360. The organic silicon polymer and the organic silicon prepolymers for which a bridge can be constructed to which the alternation of polynuclear hydrocarbon residue, and the annular polysiloxanes or siloxysilane residue combined with the silicon bond via carbon was carried out and by which the bridge was constructed over structure are indicated. United States patent No. 4,877,820 of COWAN, those HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SH groups reacted to the hydrocarbon residue derived from polycyclic type polyenes — even if small, the straight chain poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymers and polymer which have 30% and over which bridge construction is possible and the bridge was constructed are indicated.

[0003] An epoxy functional compound — the same — an epoxy functional compound and a hardening agent. And the prepolymers in which bridge construction with an epoxy functional compound, a hardening agent, and a hardening accelerator is possible. For example, the thing in the combination to what was considered [above-mentioned], and preparation of polymer over which the bridge was constructed by which combination, for example, the above-mentioned consideration, was carried out discovered giving the constituent which had the mechanical character superior to the character produced when not making such an ingredient exist hardened. As mechanical properties improved, a high modulus, twist low thermal expansion, and a better adhesive property are mentioned more.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is giving mechanical properties outstanding with the hardened constituent by blending an epoxy functional compound, an epoxy functional compound and a hardening agent or an epoxy functional compound and a hardening agent, and a hardening accelerator with the prepolymers which can construct a bridge.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to polyene, a silicon compound and at least one epoxy functional value, and a constituent that contains a compound including at least one HIDOROSHI ratic (hydroisolation) reactive double bonds if it requires and that can be hardened in the 1st embodiment. Have polyene and at least two HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bonds another side and a silicon compound. Have at least two HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SH groups, and Annular polysiloxanes. At least one of polyene and the silicon compounds has two or more HIDOROSHI ratic reactive sites further including at least one member chosen from a group which consists of straight chain polysiloxanes and tetra HEDORARU siloxy siloxanes.

[0006] In addition to above-mentioned silicon and an epoxy functional compound, this invention relates to a constituent containing a hardening agent which can be hardened in the 2nd embodiment further. Here, an epoxy functional compound has at least one HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bond.

[0007] In this 2nd embodiment, a silicon compound has at least two HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SH groups. As a modification of the 2nd embodiment, above-mentioned silicon and an epoxy functional compound are given to a constituent which can be hardened with a gestalt of an epoxy substitution silicon compound as a HIDOROSHI ratic output of these two reagins.

[0008] In the 3rd embodiment, this invention relates to a constituent containing polyene which was

mentioned above, and an epoxy substitution silicon compound by which epoxy substitution was carried out only in the part although it was the epoxy substitution silicon compound which was just previously described above and which can be hardened. Here, quantity of an epoxy functional compound is sufficient quantity only for partial HIDOROSHI ratic of a silicon compound HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SH group.

[0009] This invention relates to a constituent containing a compound which has at least one HIDOROSHI ratic reactive double bonds in the 4th embodiment including an organic silicon prepolymer which can construct a bridge, and at least one epoxy functional value, or it does not have and which can be hardened further. Preferably, such organic silicon prepolymers for which a bridge can be constructed include a HIDOROSHI ratic resultant of polyene and a silicon compound, as described above.

[0010] This invention a constituent which can be hardened according to one of the further above-mentioned embodiments HIDOROSHI ratic and/. Or while performing ring opening polymerization of a compound which gives suitable conditions to perform ring opening polymerization, and contains at least one epoxy functional value, A hardened constituent which is produced by giving bridge construction (the 1st embodiment), for example, bridge construction with polyene and a silicon compound, or bridge construction (the 4th embodiment) of a prepolymer is started.

[0011] Boiling this invention still more — the above-mentioned operative condition — a compound which contains at least one epoxy functional value according to one [like] — and further, a blend which contains a constituent which can be hardened with a HIDOROSHI ratic catalyst, for example, polyene and a silicon compound, — containing (the 1st embodiment) — or a prepolymer — containing (the 4th embodiment) — a method of manufacturing a constituent hardened from a blend to include is started. In this method, while a blend performs ring opening polymerization of a compound which is given to suitable conditions to perform HIDOROSHI ratic and/or ring opening polymerization, and contains at least one epoxy functional value, Bridge construction (it can set in the 4th example) of a prepolymer in which bridge construction, for example, bridge construction with polyene and a silicon compound, bridge construction (it can set in the 1st example) substantial at least, or bridge construction is possible is produced.

[0012] A term of "polyene (polyene)" used on these specifications says a molecule which has at least two carbon-carbon double bonds.

[0013] A term of "polymer (polymer)" used on these specifications includes prepolymers, for example, the prepolymers for which a bridge can be constructed, and polymer, for example, the polymer over which the bridge was constructed

[0014] Although a part of term of "prepolymer (prepolymer)" used on these specifications was hardened. So that it may mention later, in it did not harden if the gel point was exceeded till the gel point, but 5 to 80% of typically usable \*\* SH group having reacted, and being a poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer. Such a basis that reacted says all constituents in which HIDOROSHI ratic bridge construction of a fluid or a solid which is 90% or less is possible. Here, a gel point is a point which the material will stop already flowing and will not dissolve in an organic solvent any longer, when material is heated.

[0015] A term of "polymer (crosslinked polymer)" by which the bridge was constructed" used on these specifications. As mentioned above about a term of a "prepolymer", output which stiffens a constituent in which HIDOROSHI ratic bridge construction is possible exceeding a gel point until the above-mentioned gel point is included. This term also includes further the polymer and the polymer over which the bridge was constructed substantially at least over which the bridge was constructed.

[0016] A term of "bridge construction (crosslinking)" used on these specifications includes fully constructing a bridge and constructing a bridge substantially at least in a context of a method of this invention especially.

[0017] With the suitable polyenes for this invention, what has at least two HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bonds is included. As a thing desirable as such polyenes, There are polycyclic type polyenes and what is indicated by LEIBFRIED '779, LEIBFRIED '731, BARD et al. '360 and LEIBFRIED '809, and United States patent No. 5,013,809 is mentioned.

[0018] Especially suitable polycyclic type polyenes are the polynuclear hydrocarbon compounds which have at least two non-aromatic carbon-carbon double bonds in endocyclic [those]. As a typical compound, cyclopentadiene oligomer. (For example, a dicyclopentadiene, tricyclo pentadiene, and tetracyclo pentadiene), Diels-Alder (Diels-Alder) oligomer with bicyclo heptadiene (namely, norbornadiene) and its cyclopentadiene. (For example, dimethano hexahydro naphthalene), a norbornadiene dimer, Hexahydro naphthalene is mentioned and a substituted derivative of cyclopentadiene oligomer is also suitable also including one of the above-mentioned a substituted derivative of oligomer, for example,

methylcyclopentadienes. A dicyclopentadiene (in this specification, it is also called DCPD) is preferred. It can also be used combining two or more sorts of polycyclic type polyenes.

[0019]As a silicon compound of this invention, a hydrogen atom combined with two or more silicon, the annular polysiloxanes which have at least two HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH groups especially, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes are mentioned. It can also be used combining two or more sorts of suitable silicon compounds. In particular, the one or more above-mentioned annular polysiloxanes, the one or more above-mentioned tetra HEDORARU siloxysilane, and/or the one or more above-mentioned straight chain polysiloxanes can be used.

[0020]As the suitable above-mentioned silicon compound, in LEIBFRIED'779, LEIBFRIED'731 and LEIBFRIED'134, LEIBFRIED'809, COWAN, and BARD et al.' 360, and a row. What is indicated by LAMOREAUX'432, United States patent No. 3,197,432, LAMOREAUX'433, United States patent No. 3,197,433 and LAMOREAUX'936, and United States patent No. 3,438,936 is mentioned.

[0021]As suitable annular polysiloxanes, it is a general formula. : [Formula 18] Among [type, R may be the same, or may differ, and Hydrogen. Or it is saturation substitution, unsubstituted alkyl, an alkoxy group, substitution, unsubstituted aromatic series, or an aryloxy group, and n is 2 - about 20 integer, and R is hydrogen in at least two silicon atoms in a molecule. What has] is mentioned.

[0022]Methylhydronalium cyclosiloxane (in this specification, it is also called MHCS) and a mixture of those are such suitable annular polysiloxanes. As an example — for example, tetraoctyl cycloctetrasiloxane — and, Hexamethyl cycloctetrasiloxane; Tetra- and penta- methyl cycloctetrasiloxane; Tetra-, penta-, hexa- and hepta-methyl cyclopentasiloxane; tetra-, penta- and a hexamethyl cyclohexa siloxane, tetraethyl cycloctetrasiloxane. And tetraphenyl cycloctetrasiloxane is mentioned. 1,3,5,7-tetramethyl cycloctetrasiloxane, 1,3,5,7,9-pentamethyl cyclopentasiloxane and 1, 3, 5, 7 and 9, 11-hexamethyl cyclohexa siloxanes, or these blends are preferred.

[0023]A silicon compound contains two or more methylhydronalium cyclosiloxane most preferably.

Especially a thing that is used in the case of the majority is actually a mixture of many kinds from which n changes extensively, and it can be said henceforth that MHCS is such a mixture.

[0024]Generally, a MHCS mixture marketed contains about 20% or less (in a pure gestalt, it is about 2%) of low-molecular-weight straight chain methylhydronalium siloxanes, for example, a heptamethylhydronalium siloxane, an octamethylhydronalium siloxane, etc. If one suitable commercial mixture is cut, it is Huls M8830 MHCS which comes to hand from Huls America which carried out the whereabouts to Petrarch, Bristol, and PA.

[0025]Tetra HEDORARU siloxysilane is a general formula. : [Formula 19] Among [type, R is as the above-mentioned definition and is hydrogen on at least two silicon atoms of a molecule. It is expressed by].

[0026]As an example, tetrakis dimethyl siloxysilane, tetrakis diphenyl siloxysilane, and tetrakis diethyl siloxysilane are mentioned, for example. Tetrakis dimethyl siloxysilane is known best and is a kind desirable in this group.

[0027]As suitable straight chain polysiloxanes, it is a general formula. : [Formula 20] Among [type, R may be the same, or it may differ, and is hydrogen, substitution, an unsubstituted saturated alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group, at least two R is hydrogen, and m is about zero to 1000 integer. What has] is mentioned.

[0028]As the suitable above-mentioned straight chain polysiloxanes, it is a general formula. : [Formula 21] In is 0-1000 among [type — R — alkyl or aryl — preferably, they are methyl or phenyl as indicated by LEIBFRIED'134 and LEIBFRIED'809. \*\*SiH end polysiloxanes of a short chain are mentioned by the straight chain which has].

[0029]It is these straight chains, and pliability is given to a hardened constituent, and short \*\*SiH end polysiloxanes of a chain can use it in order to manufacture an elastomer. As an example of such polysiloxanes, disiloxane, trisiloxane, and other short siloxane oligomers, for example, hexamethyl trisiloxane, are useful to hypoviscosity and transfer molding which are expected hypoviscosity especially most.

[0030]Suitable straight chain polysiloxanes are general formulas. : [Formula 22] R is substitution, an unsubstituted saturated alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group among [type, and 1%, about 1% - 50%, or 50% of abbreviation of R still more preferably, 5% of R, about 5% - 50%, or about 50%, it is hydrogen — m — 5, about 5-1000, or about 1000 integer — desirable — 3, about 3-100, or about 100 integer — still more preferably, it is 5, about 5-100, or about 100 integer, and the maximum of m is about 60 most preferably. It is straight chain poly (ORGANO hydronalium siloxane) which has].

[0031]As typical straight chain poly (ORGANO hydronalium siloxane), A trimethylsiloxyl end

methylhydronalium polysiloxane and a trimethylsiloxyl end dimethylsiloxane MECHIRUHIDORO siloxane copolymer, A dimethyl siloxyl end dimethylsiloxane MECHIRUHIDORO siloxane copolymer, Dimethyl siloxyl end poly dimethylsiloxane, a trimethylsiloxyl end MECHIRUKUCHIRUSHIROKISAMMECHIRU hydro-siloxane copolymer, A dimethyl siloxyl end phenylmethyl SHIROKISAMMECHIRUHIDORO siloxane copolymer, Trimethylsiloxyl end methyleyanopropyl-siloxane MECHIRUHIDOROSHIROKISANKOPORIMA, A trimethylsiloxyl end 3,3,3-trifluoro propylmethyl siloxane MECHIRUHIDOROSHIROKISAN copolymer, A trimethylsiloxyl end 3-aminopropyl methyl siloxane MECHIRUHIDOROSHIROKISAN copolymer, A trimethylsiloxyl end 2-phenylethyl methyl siloxane MECHIRUHIDOROSHIROKISAN copolymer and trimethylsiloxyl end 2-(4-methylphenyl)- A \*\*\*\*\*-\*\*\*\*\*-\*\*\*\*\* hydronalium siloxane copolymer is mentioned.

[0032]What was indicated in COWAN as poly (ORGANO hydronalium siloxane) which can be used is mentioned.

[0033]A compound containing at least one epoxy functional value (a compound of these) On these specifications, as calling it an epoxy functional compound again, It is mentioned by a compound which has at least one epoxy functional group, for example, monomers, resin, and these polymer that has an epoxy functional value, and these, Ring opening polymerization can be received via such a functional group and a functional value, and two or more sorts of such epoxy functional compounds can be used in combination. An epoxy resin which is a suitable epoxy functional compound is indicated by United States patent No. 4,954,580 of ZAHIR.

[0034]A suitable epoxy functional compound Epoxy octene, butadiene monooxide, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy-cyclohexane carboxylate (available as CY 179 from Ciba Geigy Corporation, Hawthorne, and NY), a bis(3, 4-epoxycyclohexyl)horse mackerel peat (available as ERL 4299 from Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc., Danbury, and CT) — and, 2-(3,4-epoxycyclohexyl 5,5-spiro3,4-epoxy) cyclohexane-meta-dioxane (as Union Carbide Chemicals and Plastics Company and ERL 4234 from Inc.) being available — it is mentioned.

[0035]Furthermore as other suitable epoxy functional compounds, the following is mentioned. : - Epoxy novolak resin [For example, a phenolformaldehyde copolymer which has about 600 to 1000 molecular weight preferably. (An average molecular weight [ For example, Michigan ] marketed from the midland Dow Chemical Co. and a Dow plastics company, DEN431 of about 680) Glycidyl ether of a phenol dicyclopentadiene copolymer, And glycidyl ether of a cresol formaldehyde copolymer;

- Polyglycol epoxy resin (for example, glycidyl ether of poly alkyl oxide);

[0036]- Alicyclic epoxide [For example, vinylcyclohexane monooxide (from VCMO, Union Carbide Chemicals, and a plastic company company to marketing), Vinylcyclohexanedioxide (marketing and this article are also marketed from Union Carbide Chemicals and Plastic Company as ERL4206), Limonenedioxide (from Aldrich of Milwaukee, Wisconsin, to marketing), Limonenedioxide, vinyl norbornene monooxide, allyl glycidyl ether, allyl-glycidyl-ether acrylate, glycidyl acrylate, dicyclopentadiene monooxide, and dicyclopentadienedioxide];

[0037]- Glycidyl substitution amine (for example, tetraglycidyl ether methylenedianiline, tetraglycidyl ether diaminobenzene, N,N,N',N'-tetraglycidyl ether 4,4'-methylenebis benzeneamine, and triglycidyl isocyanurate);

- Glycidyl ether of bisphenol A (this compound is a formula) [Formula 23]The glycidyl ether of tetrabromobisphenol A which \*\*\*\* and is marketed as DER332 from a Dow plastics company and the Dow Chemical Co., and glycidyl ether of the bisphenol F;

- Glycidyl ether of a phenol DCPD copolymer (for example, formula) [Formula 24]The average molecular weight which is \*\*\*\*(mg) and is marketed from a Dow plastic company and the Dow Chemical Co. is Tactix556 of about 620;

- Epoxy resin of DER-500 series marketed from a Dow plastic company and the Dow Chemical Co. (this compound is the solid epoxy resin which used bromination bisphenol A as the base);

[0038]- Epoxy resin of DER-600 series marketed from a Dow plastic company and the Dow Chemical Co. (this compound is the solid epoxy resin which used bisphenol A as the base, and n has a larger average repeated structure unit than 1);

- DEN-431(this compound is epoxy novolak resin of hypoviscosity); of a Dow plastic company and the Dow Chemical Co. to marketing, and glycidyl ether of - epichlorohydrin bisphenol A copolymer.

An epoxy functional compound suitable for this invention may also include a carbon-carbon double bond of at least one HIDOROSHI ratio reactivity besides an epoxy functional group in which the above ring opening polymerization is possible, or an epoxy functional value. An epoxy functional compound which has a

vinyl functional group and an allyl functional group is contained in this category. For example, above-mentioned specific alicyclic epoxide, i.e., vinylcyclohexane monooxide. There are limoneneoxide, limonenedioxide, vinyl norbornene monooxide, allyl glycidyl ether, allyl-glycidyl-ether acrylate, glycidyl acrylate, dicyclopentadiene monooxide, etc.

[0039]An epoxy functional compound to which it was suitable for this invention, and other epoxy functional compounds contained silicon in \*\*s It is with [namely, a HIDOROSHI ration resultant of an epoxy functional compound which has the above-mentioned carbon-carbon double bond of at least one HIDOROSHI ration reactivity, and a silicon compound which has \*\* SiH group of at least one HIDOROSHI ration reactivity]. As such a silicon content epoxy functional compound. That by which epoxy substitution of the silicon compound is carried out thoroughly (that is, each \*\* SiH group has reacted to such an epoxy functional compound). And there are some (it has at least one unreacted \*\* SiH group to such an epoxy functional compound) by which epoxy substitution of the silicon compound is carried out only at a partial target.

[0040]A suitable epoxy functional compound for producing these silicon content epoxy functional compounds contains an epoxy functional compound which has the above carbon-carbon double bonds of at least one HIDOROSHI ration reactivity. As a suitable silicon compound, there are an annular polysiloxane, tetrahedron-like siloxysilane, linear polysiloxanes also including the above-mentioned silicon compound, etc. "As an epoxy functional compound of further others, it is based on CRIVELLO and others Composition of" silicon content epoxy resin. There are cationic polymerization by characteristic determination and optical start, journal OBU polymer science part Apolymer chemistry, and a silicon content epoxy functional compound (for example, a monomer and oligomer) currently indicated by Vol.28,479-503 page (1990)." An epoxy siloxane specified in ZAHIR is also contained.

[0041]Especially a desirable thing A siloxane of a cyclohexane oxide end, a siloxane of a glycidyl end, A linear hydronalium siloxane thoroughly replaced by cyclohexane oxide, An annular hydronalium siloxane thoroughly replaced by cyclohexane oxide, A linear hydronalium siloxane selectively replaced by cyclohexane oxide, An annular hydronalium siloxane selectively replaced by cyclohexane oxide, They are a hydronalium siloxane of a line thoroughly replaced by glycidyl, an annular hydronalium siloxane thoroughly replaced by glycidyl, a linear hydronalium siloxane selectively replaced by glycidyl, and the annular hydronalium siloxane selectively replaced by glycidyl. As a specific example of a suitable silicon content epoxy functional compound, they are 1,3-bis(3,4-epoxycyclohexyl ethyl)tetramethyl disiloxane (BTMDS) and a formula. [0042]

[Formula 25]1,3,5,7-tetramethyl tetrakis (3,4-epoxycyclohexyl ethyl) cyclotetrasiloxane (D<sup>4</sup>VOCHO<sub>4</sub>), the formula which \*\*\*\* [Formula 26]. \*\*\*\*, the HIDOROSHI ration output (the molecular weight of this output --- about 3200 to 4800 m --- about 20-40 --- and.) of vinylcyclohexene monooxide and a line dimethyl MECHIRUHIDORO siloxane copolymer by which epoxycyclohexyl substitution was carried out thoroughly It is a formula, and n is about 6-11 and the line dimethyl MECHIRUHIDORO siloxane copolymer is marketed as PS123.5 from Huls American Inc. of New Jersey Piscataway. [0043]

[Formula 27]. \*\*\*\*, the HIDOROSHI ration output (the molecular weight of this output --- about 1800 to 2500 m --- about 2-7 --- and.) of vinylcyclohexene monooxide and a line phenylmethyl MECHIRUHIDORO siloxane copolymer by which epoxycyclohexyl substitution was carried out thoroughly n is about 6-11 and the line phenylmethyl MECHIRUHIDORO siloxane copolymer is marketed as PS129.5 from Huls American Inc. In this specification, the HIDOROSHI ration output of these two last is called PS123.5-VHCO and PS129.5-VHCO, respectively. The suitable method for producing a silicon content epoxy functional compound, Said literature by CRIVELLO and others, CRIVELLO --- \*\* --- depending --- " --- a transition metal --- a catalyst --- carrying out --- having --- Leggio --- being alternative --- ring opening polymerization --- and --- HIDOROSHI --- ration --- " --- Macromol. --- Chem. --- Macromol-Symp. --- 54 --- /--- 55 --- p. --- 189 - 198 (1992) --- " and --- CRIVELLO --- \*\* --- depending --- " --- ring opening polymerization --- HIDOROSHI --- ration --- a sake --- Leggio --- being alternative --- rhodium --- content --- a catalyst --- " --- a journal - OBU - polymer science --- : --- a part - A --- : --- polymer --- chemistry --- Vol. --- 30 --- p. --- one - 11 (1992) --- " indicating --- having --- \*\*\*\* --- a method --- containing .

[0044]Hardening agents of this invention are what makes easy hardening of an epoxy functional compound of this invention, and a thing which specifically makes easy ring opening polymerization of such an epoxy compound. In an especially desirable embodiment, such hardening agents are an epoxy functional compound and a compound which polymerizes in ring opening polymerization. It can also be used combining two or more sorts of such a hardening agent. There are some which are indicated by ZAHIR as a suitable hardening agent, one sort of a suitable hardening agent --- an anhydride --- especially, The Nadic anhydride (nadic anhydrides) (NA), A methyl Nadic anhydride (from MNA and Aldrich to marketing), a phthalic acid

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

anhydride, a tetrahydrophthalic anhydride, a hexahydrophthalic anhydride (from Anhydride And Chemicals of HHPA and New Jersey Newark to marketing), A methyltetrahydrophthalic anhydride (from MTHPA and Anhydride And Chemicals to marketing), A methyl hexahydrophthalic anhydride (from MHHPA and Anhydride And Chemicals to marketing), And a methylene tetrahydrophthalic anhydride, HEKISAKUORO, and a methylene tetrahydrophthalic anhydride (Chlorentic Anhydride --- from a VERUSHI coal chemical company of Rosemont, Illinois, to marketing), Trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, a maleic acid anhydride (from MA and Aldrich to marketing), They are polycarboxylic anhydrides, such as a succinic acid anhydride (SA), a nonenyl succinic acid anhydride, a dodecyl succinic acid anhydride (from DDSA and Anhydride And Chemicals to marketing), a polysebacic acid polyanhydride, and a polyazelaic acid polyanhydride.

[0045]Other suitable hardening agents are amines including aromatic amine or fatty amines (for example, aliphatic polyamine, alicyclic polyamine, aromatic polyamine, heterocyclic polyamine, etc.). As a suitable example, especially A 1,4-cyclohexane-screw (methylamine), 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyl disiloxane, hexamethylenediamine, Triethylenetetramine, N-aminoethyl piperazine (from AEP and Aldrich to marketing), 1,3-diaminobenzene, 1,4-diaminobenzene, 4,4'-diaminodiphenylmethane, and a polyaminosulfone [For example, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (from 4,4'-DDS and Ciba-Geigy to marketing), 4-aminophenyl sulfone, and 3-aminophenyl sulfone] There is \*\*.

[0046]Ethylene glycol (from EG and Aldrich to marketing), poly (propylene glycol), And phenol-formaldehyde resin which has polyol [ such as poly (vinyl alcohol) ]; and about 550 to 650 average molecular weight, p-t-butylphenol-formaldehyde resin which has about 600 to 700 average molecular weight, And p- $\eta$ -octylphenol-formaldehyde resin which has about 1200 to 1400 average molecular weight (these from SHIENKUTADI Chemicals of New York State SHIENKUTADI) Phenol-formaldehyde resin; of being marketed as HRJ-2210, HRJ-2255, and SP-1088, respectively, etc. are suitable hardening agents. A combination thing of phenol-formaldehyde resin (it markets as CG-125 from horse mackerel NOMOTO USA of New Jersey Teaneck) and CTU guanamine which furthermore have a molecular weight of 398 about phenol-formaldehyde resin is also suitable.

[0047]Other resin containing a phenolic hydroxyl group [Resin which used resorcinol as a base and resin formed of cationic polymerization (for example, DCPD-phenol copolymer)] It can \*\*\*\*\* Furthermore as other suitable resin, there are melamine-formaldehyde resin and urea-formaldehyde resin. In this invention, a constituent in which marketing differed can also be used as a hardening agent. One of such the constituents is AH-154, and this article is a compound of a diacyanamide type marketed from horse mackerel NOMOTO USA. As other suitable constituents, it is anchor MAIDO(Ancamide)400 (this article). It is a certain anchor MAIDO 506 (this article) with polyamide, diethyltriamine, and a mixture of triethylenetetramine. And it is a mixture of amide amine, imidazole, and tetraethylenepentamine, there are anchor MAIDO 1284 (this article is a mixture of 4,4'-methylenedianiline and 1,3-benzenediamine) etc. These compounds are marketed from "Pacific anchor chemicals, a performance chemical part, Air Products And Chemicals, and Allentown, Pennsylvania."

[0048]Furthermore as other suitable hardening agents, it is a 3.9-screw (spiro [ 3-aminopropyl 2,4,8,10-tetroxa ]), [5. 5] An undecane (this article is marketed as ATU from horse mackerel NOMOTO USA), aliphatic series dihydrazide [This article is marketed as horse mackerel cure (Alicure) UDH from horse mackerel NOMOTO UAS.] And there are mercapto end polysulfide (this article is marketed as LP gas-540 from a Morton international company of Chicago, Illinois) etc. When using a hardening agent, one or more sorts of hardening accelerators (curing accelerator) and a hardening agent (catalytic curing agent) of catalysis nature may be made to exist. There are some which are indicated by ZAHIR as a suitable hardening accelerator.

[0049]One sort of a suitable hardening accelerator --- amines (especially dimethylaniline) --- and with tertiary amines, such as triethylamine and octyldimethylamine, further. There is a complex with boron trifluoride or boron trichloride, and one suitable example is a complex (BF<sub>3</sub> and DMA) (from Aldrich to marketing) of dimethylaniline and boron trifluoride, 1 and 1'-methylenebis (3-methyl piperidine) (from MBMP and Aldrich to marketing), Dimethylbenzylamine (DMBA), tris-(dimethyl aminomethyl) phenol (from TDMAMP and Aldrich to marketing), Tertiary-amine,N-4-chlorophenyl N,N'-dimethylurea, such as hexamethylenetetramine and 1,6-bis-(dimethylamino) hexane (monuron), N-3-chloro-4-methylphenyl N,N'-dimethylurea (chlorotoluron), N-(2-hydroxyphenyl)-N'-dimethylurea, N-(2-hydroxy-4-nitrophenyl)-N'-dimethylurea, And urea derivative; and imidazole, such as friend cure (Amicure)UR2T (from a substituted-ureas compound and a Pacific anchor chemical company to marketing), Benzimidazole 1-methylimidazole, 3-methylimidazole, 1,2-dimethylimidazole (from 1,2-DMI and Aldrich to marketing), 2-ethyl-4-

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

methylimidazole (from 2,4-EMI and Aldrich to marketing), 1-vinylimidazole (from 1-VI and Aldrich to marketing), 2-vinylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, Substitution or unsubstituted imidazole derivatives, such as 1-(2,8-dichlorobenzoyl)-2-phenylimidazole and 1-(2,4,6-trimethyl benzoyl)-2-phenylimidazole, are also suitable. When a prepolymer is used, organic phosphine can be used as a hardening accelerator and triphenyl phosphine is a suitable example.

[0050]In order to make hardening of mixed material which can harden this invention cause and to acquire the last cured product by this, a HIDOROSHI ration catalyst can be blended. For example, this catalyst makes a HIDOROSHI ration reaction easy, when \*\* SIH group and a carbon-carbon double bond for it exist, or when suitable for conditions making HIDOROSHI ration start. When ring opening polymerization through an epoxy functional value acts as a hardening mechanism, a HIDOROSHI ration catalyst and effective \*\* SIH group will act in collaboration so that the catalyst of the epoxy hardening may be carried - (if both these receive in flat knot and fully exist), being such — an operation — a mode — \*\*\*\*\* — CRIVELLO — \*\* — depending — — — a transition metal — a catalyst — carrying out — having — Legio — being alternative — ring opening polymerization — and — HIDOROSHI — ration — — Macromol. — Chem. — Macromol-Symp. — 54 — / — 55 — p. — 189 — 198 (1992) — ". "New platinum content initiator" for "ring opening polymerization, journal OBU polymer science:part A polymer chemistry, Vol.29, p.1853-1863" by CRIVELLO and others (1991), And it is explained to "new platinum initiator" for "ring opening polymerization, a polymer pre-print, Vol.32, p.338-339" by CRIVELLO and others (1991). Ring opening polymerization can be performed according to explanation of these literature. [0051]As for a HIDOROSHI ration catalyst, when used, it is preferred that quantity offer of the about five to 60 ppm is made based on gross weight of a blend which can be hardened. If sufficient epoxy functionality from which a polymerization arises similarly exists in order that \*\* SIH group and a HIDOROSHI ration catalyst of quantity may catalyst-size ring opening polymerization enough, as directed when it exists and, such a polymerization will take place even in absence of a hardening agent. In this point, though it obtains with \*\* SIH group of quantity, and HIDOROSHI ration catalysts enough and exists in order to catalyst-size that ring opening polymerization again, as directed, it attracts attention such a hardening agent and that existence of a hardening accelerator is within the limits of this invention in addition arbitrarily.

[0052] a HIDOROSHI ration catalyst — the — a desirable HIDOROSHI ration catalyst containing metal and a complex of a VIII group element, platinum (for example, dichloro(1,2-cyclo-octadiene) platinum (II) marketed from Strem chemical ink (StremChemical, Inc.) masseur CHUSETTS state new BURIPOTO.) Platinum on  $\text{PCl}_2$ , dibenzo nitril platinum dichloride, and carbon is included.

[0053] One suitable sort of such catalysts in respect of reactivity and a price, it is platinum chloride acid ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{ and H}_2\text{O}$ ). The platinum content catalysts PC072 (platinum divinyl complex) and PC085 marketed from a platinum complex of divinyl tetramethyl disiloxane marketed as PC075 from the Huls United States (Huls America) and the Huls United States are suitable again. One sort of desirable catalysts are the complexes of platinum chloride acid and a dicyclopentadiene which are indicated by LEIBFRIED '779, BARD', eto.360, for example. [ ] The second desirable catalyst is shown PC(GOD) 7.

[0054]As a HIDOROSHI reagent for a blend which can harden this invention. "Novel Platinum-Containing Initiators for Ring-Opening Polymerizations" by CRIVELLO etc., and Journal of Polymer. A catalyst indicated by Science,PartA:Polymer Chemistry, Vol.29, and the page 1853-1863 (1991) is suitable again.

[0055] It is preferred for a blend of this invention to be possible. A blend in which such hardening is possible can be manufactured by a suitable method like the usual mixing of an indispensable ingredient. As for the hardening itself, as a general problem, hardening thermally is preferred. As one sort of suitable methods, a blend in which the hardening is possible is deaerated under a vacuum, and heating is performed in an inert atmosphere like nitrogen. In a reaction which occurs during hardening of a blend which can be hardened, hydrosilation and epoxy ring opening polymerization are in agreement with the above-mentioned argument. [0056] In the 1st mode, a blend in which the hardening is possible contains an ingredient of an additional reagent containing a hydrosilation catalyst and polyene, a silicon compound, and an epoxy-functional compound and a hardening agent directed out of it which can be used. When a hardening agent exists, a hardening accelerator can be contained similarly. Suitable hardening is performed until output which such reagents were suitably blended and was hardened is acquired.

[0057] In this 1st mode, at least one sort of that polyene and its silicon compound has a hydrosilation reactivity group exceeding 2. The hardening procedure is performed so that hydrosilation of such polyene

and a silicon compound may be started, and it provides those bridge construction by it, and starts hydrosilation of the epoxy functional compound and a silicon compound again. The epoxy functional compound has at least one hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond, and the upper hardening is performed so that ring opening polymerization of the epoxy functionality may be caused.

[0058]In the 2nd mode, a blend in which the hardening is possible contains a hardening accelerator in an epoxy functional compound, a hardening agent, and arbitration which have further a silicon compound and at least one hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond in addition to the hydrosilation catalyst. In this case, as for that blend, it is more preferred for polyene to hardly be included or not to contain at all.

[0059]In a separate initial process, the epoxy functional compound and silicon compound react in existence of the shown hydrosilation catalyst as modification about the above-mentioned blend of the second mode. This is a hydrosilation reaction between hydrosilation reactivity carbon-carbon double bonds of a hydrosilation reactivity ##SiH group and an epoxy functional compound of the silicon compound.

[0060] Such hydrosilation can be performed a silicon compound in which a right relative rate was directed, a epoxy-functional compound and an adequate amount, and by mixing an about 5-5000 ppm hydrosilation catalyst preferably. It is heated by temperature by which hydrosilation is started, a reaction condition which is suitable after that is held, and this mixture makes that hydrosilation reaction complete on parenchyma at least.

[0061] A result of this initiation stage is a silicon compound replaced with epoxy as stated above, i.e., a silicon content epoxy functional compound. And a blend with which a hardening procedure is presented and in which that hardening is possible contains a hardening accelerator in a silicon compound replaced with this epoxy, that outside hardening agent, and arbitration.

[0062] Even if that directed separate early process is used in this 2nd mode, or even if it is not used, quantity of that epoxy functional compound, perfect hydrosilation of the silicon compound hydrosilation reactivity ## SiH group — or it comes out enough and a certain thing is preferred so that perfect hydrosilation may be started on parenchyma at least. As a still more desirable mode, the epoxy functional compound is a monoolefin, namely, supplies such one hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond. [0063] Thus, in the case of the epoxy functional compound which is a monoolefin, a ratio of a hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond which contributes by such epoxy functional compound versus hydrosilation reactivity ## SiH group is 1:1 or about 1:1 preferably. Therefore, probably, output acquired from it is a silicon compound or a silicon content epoxy functional compound thoroughly replaced with epoxy on parenchyma completely at least, when a separate early process is used.

[0064] The Synthesis by CRIVELLO etc., Characterization, and Photoinitiated Cationic Polymerization of Silicon-Containing Epoxy in Resins", and Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 28 and the page 479-503 (1990). The epoxy siloxane specified in an above-mentioned silicon content epoxy functional compound and ZAHIR which were indicated is suitable as a silicon compound by which epoxy substitution was carried out in this way thoroughly. Furthermore, these compounds can be manufactured in accordance with a method indicated to ZAHIR(s), such as CRIVELLO.

[0065] When the directed separate early process is used, the hardening is performed so that ring opening polymerization of the epoxy functionality may be provided. In absence of this initial process, it is carried out again so that hydrosilation of that silicon compound and its epoxy functional compound may happen similarly in addition to such ring opening polymerization.

[0086] Furthermore in the 3rd mode, a silicon compound replaced with epoxy is manufactured again as an initial process which can be performed as mentioned above. However, quantity of the carbon-carbon double bond content epoxy functional compound is enough here just because of partial hydrolysis of the silicon compound. Therefore, what is produced from this initial process is the silicon compound by which epoxidation was carried out selectively.

[0067] Therefore, polyene is contained in a blend which can harden this mode. A hydrosilation reactivity ##SiH group which is unreacted in a directed silicon compound which was selectively replaced with epoxy, and remains is perfect, or quantity of such polyene comes out enough and a certain thing is preferred so that perfect hydrosilation may be provided on parenchyma at least

[0068]It is preferred that it is a monoolefin which supplies such one hydrosilation reactive double bonds as the epoxy functional compound was directed about the second above-mentioned mode, for example, in such a case, set and a silicon compound and its carbon-carbon double bond content epoxy functional compound, When [ a certain ] superfluous as compared with a hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond of the epoxy functional compound, small or it is the quantity which provides a superfluous hydrosilation reactivity \*\* SiH group.



[0069]In more detail, when the epoxy functional compound is such a monoolefin, a rate of a hydrosilation reaction carbon-carbon double bond in the epoxy functional compound versus a hydrosilation reactivity ## SiH group in the silicon compound exceeds 1:1. Therefore, quantity of polyene is the quantity which provides sufficient hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond in order to raise at least 1:1 or about 1:1 rate. In a case where a silicon compound selectively replaced, for example with epoxy will be manufactured if it puts in another way. A ratio of the total quantity of the initial epoxy functional compound versus a hydrosilation reactivity ## SiH group which contributes with the early silicon compound, and its polyene will be 1:1 or about 1:1.

[0070]About this third mode, quantity of polyene and quantity of an epoxy functional compound follow, and it is in inverse proportion, and is the "quantity" related to a carbon-carbon double bond of HIDOROSHI ration reactivity supplied by such polyene and epoxy functional compound in such a situation. If it states concretely, when using comparatively a lot of epoxy functional compounds for manufacturing a silicon compound by which epoxy substitution was carried out in part, quantity of polyene under blend decreases according to it.

[0071]At least one side of polyene and a silicon compound which are used when manufacturing a silicon compound by which epoxy substitution was carried out in part has more parts of HIDOROSHI ration reactivity than two so that bridge construction may be brought about by HIDOROSHI ration. Hardening can be performed in accordance with a technique suitable for performing HIDOROSHI ration in the second mode.

[0072]An epoxy functional compound can be used in such a quantity that gives sufficient epoxy functional group, although [main hardening mechanism slack ring opening polymerization is made to perform preferably] it is enough to maintain ring opening polymerization. Here, depending on a hardening agent and the case, a hardening accelerator can use in a similar manner.

[0073]If sufficient quantity of a HIDOROSHI ration catalyst and a HIDOROSHI ration reactivity SiH group which carry out the catalyst of the polymerization of an epoxy functional group to this hardenability blend exist, existence of such a hardening agent and a hardening accelerator will not be indispensable for this purpose. However, such even case, a hardening accelerator can be included depending on a hardening agent and the case.

[0074]In this strange method of the third mode, in addition to bringing about specified HIDOROSHI ration, hardening is performed so that ring opening polymerization of an epoxy functional group may be brought about. Therefore, two silicon compounds used when manufacturing an epoxy substitution silicon compound in part have many HIDOROSHI ration reactivity parts, therefore such a polymerization brings about bridge construction here.

[0075]In the fourth mode — a hardenability blend — a prepolymer — desirable — a cross-linking prepolymer. In [including an organo silicon prepolymer and an epoxy functional compound of cross-linking preferably], and an especially desirable mode, Polyene and a silicon compound are given in a form of a specified cross-linking organo silicon prepolymer which was manufactured by HIDOROSHI ration from reagin which changes from such polyene and a silicon compound to such a cross-linking blend. Although it is not a HIDOROSHI ration catalyst, such a prepolymer, an epoxy functional compound, and a thing limited, this hardenability blend containing polyene and a silicon compound of arbitrary additional ingredients, such as the aforementioned hardening agent and a hardening accelerator, and also an addition is made the same with hardening operation.

[0076]The same aforementioned HIDOROSHI ration catalyst is suitable the same also with using it, when manufacturing a prepolymer. When such a catalyst is a platinum catalyst, about 0.0005 — catalyst concentration of 0.05 % of the weight of abbreviation are preferred as platinum at a weight reference of a monomer.

[0077]If a HIDOROSHI ration catalyst used on the occasion of manufacture of that prepolymer of sufficient quantity for a prepolymer of a hardenability blend to harden such a blend is contained about this fourth mode, A constituent which this invention hardened can be obtained without the necessity of adding a HIDOROSHI ration catalyst further. As an exception method, if this hardenability blend is necessary, it can include an additional HIDOROSHI ration catalyst.

[0078]A prepolymer which is indicated by '360 No. and Cowan (COWAN), such as '779 No. of rave freed (LEIBFRIED), '731 No. of REIBUFURIDO, '134 No. of REIBUFURIDO, and the bird (BARD), is one of organic silicon prepolymers of cross-linking suitable for this invention. To a cross-linking prepolymer suitable for this invention again '303 No., such as a bird, U.S. Pat. No. 5,068,303, '048 No. of vernier (BURNIER), U.S. Pat. No. 5,025,048, '735 No. of a vernier, U.S. Pat. No. 5,118,735, and U.S. Serial Number 593,161 (October

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi/ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi/ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

5, 1990 application), There is a prepolymer which is indicated by 593,168 (October 5, 1990 application), 685,360 (April 15, 1991 application), and 764,746 (September 24, 1991 application).

[0079]Organic silicon prepolymer of desirable cross-linking : [0080](a) at least 1 sort of polyene; which has a carbon-carbon double bond of HIDOROSHI ration reactivity of at least two pieces — and [0081](b) At least one sort of silicon compounds which are chosen from a group which comprises the cyclic polysiloxanes, regular tetrahedron siloxysilane, and linear polysiloxane which have ## SiH group of HIDOROSHI ration reactivity of at least two pieces and which comprise 1 member at least;

[0082]It changes by ##### and at least two one side of at least one sort of, its polyene, and at least one sort of silicon compounds has many parts of HIDOROSHI ration reactivity. As for at least one sort of HIDOROSHI ration reactivity

[0083]Polyene and a silicon compound suitable for such a prepolymer are written in this specification.

[0084]A cross-linking organo silicon prepolymer as which a cross-linking prepolymer of this invention was specified, Namely, when it is a prepolymer containing at least one sort of polyenes, one sort, or two sorts or more of cyclic polysiloxanes, regular tetrahedron siloxysilane, and/or linear polysiloxane which were discussed in detail with the above, As for a ratio to a HIDOROSHI ration reactivity ## SiH group which the at least one-sort silicon compound of all the HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bonds which at least one sort of polyenes contribute contributes, it is preferred that it is in the range of 0.1:1, about 0.1:1 to 1.5:1, or about 1.5:1. As for this ratio, it is more preferred that it is in the range of 0.5:1, about 0.5:1 to 1.2-1, or about 1.2:1. As for this ratio, it is still more preferred that it is in the range of 0.8:1, about 0.8:1 to 1.2:1, or about 1.2:1. As for this ratio, it is most preferred that it is 1:1 or about 1:1.

[0085]When a cross-linking organo silicon prepolymer of this invention is described further, to such a prepolymer Polyene, A line poly (organic hydronalium siloxane) prepolymer of cross-linking which comprises line poly (organic hydronalium siloxane) which has ## SiH group of HIDOROSHI ration reactivity made to react to polycyclic polyene preferably is included. There are some which are discussed on these specifications in suitable polyene like polycyclic polyene.

[0086]You carry out a deer and are made for such a HIDOROSHI ration reactivity ## SiH group to be preferred, and to react to polyene 30 to 60% most preferably at least 30% still more preferably 5 to 90% in these cross-linking line poly (organic hydronalium siloxane) prepolymers. Suitable line poly (organic hydronalium siloxane) for these prepolymers is discussed by this specification, and a thing of said general formula and said typical both of line poly (organic siloxane) can apply it.

[0087]Although a cross-linking prepolymer of this invention is not limited, '779 No. of REIBUFURIDO, '731 No. of REIBUFURIDO, '360 No., such as '134 No. of REIBUFURIDO, and a bird, It can manufacture using an aforementioned technique and an ingredient including a process process and a catalyst which are indicated to U.S. Serial Number 593,161, 593,168, and 685,360 again to '303 No., such as a bird, '048 No. of a vernier, '735 No. of a vernier, and Cowan. A formation reaction of a prepolymer can be thermally promoted by addition of a HIDOROSHI ration catalyst or a radical formation agent, for example, peroxide, and an azo compound.

[0088]One method of manufacturing the aforementioned cross-linking organo silicon prepolymer as a cross-linking prepolymer of this invention is a method of bringing a mixture obtained by only mixing an ingredient including an ingredient, i.e., polyene, a silicon compound, and a HIDOROSHI ration catalyst at a rate of a right relative ratio to threshold reaction temperature. Proper temperature conditions are maintained in order to advance to the degree of conclusion required to obtain after that a prepolymer considered as a request in a reaction.

[0089]They are conditions required to obtain a prepolymer within a definition, i.e., a meaning referred to as not hardening more than a gel point until the gel point although a part of prepolymer is hardened, by which a reaction condition used is defined in this specification about this. For example, a mixture of necessary components is held in about 30-80 ## for several hours, and when made to react the 5 to 80% of comparatively preferably required [ ## SiH group of effective HIDOROSHI ration reactivity ] subsequently, it is interrupted, effective HIDOROSHI ration reactant ## SiH group in which this polymerization is still more preferred — 30 to 65%, most preferably, it is carried out so that 30 to 50% may be made to react. [0090]Manufacture of a specified prepolymer can be performed as two step-by-step procedures. In such a case, polyene used when a prepolymer is manufactured eventually is manufactured like the prepolymer itself first. About this, such polyene is obtained, when polyene about which it argues on a HIDOROSHI ration catalyst, a silicon compound, and initial polyene — book specifications heats a mixture of — which is suitable as such initial polyene and performs a HIDOROSHI ration reaction. This polyene can be clearly

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi/ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi/ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

manufactured by a method indicated to '134 No. of REIBUFURIDO, and '809 No. of REIBUFURIDO.

[0091] A ratio of material polyene (initial polyene) used for this preparation of polyene, and a silicon compound, A HIDOROSHI rati (hydrosilation) reactivity carbon-carbon double bond which can participate in a reaction, it is made for a ratio of a HIDOROSHI rati reactivity \*\* SiH group of, i.e., a HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bond of material polyene, made into a rate which exists in excessive amount to a HIDOROSHI rati reactivity \*\* SiH group, and a silicon compound to become in between [about 2:1 to about 10:1]. An excessive amount of material polyenes which remain while it has been unreacted after this reaction are removed by suitable arbitrary methods like removal method -, for example, distillation - in a vacuum, used commonly.

[0092] In generation polyene, the total of a HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bond originating in material polyene, and a rate of a HIDOROSHI rati reactivity \*\* SiH group of silicon compound origin, Preferably, it is at least 1.8:1 or at least about 1.8:1, and is larger than 1.8:1 or about 1.8:1 more preferably than; -, which it is larger than 1.8:1 or about 1.8:1, and is 2.2:1 or 2.0:1 or less still more preferably - most preferably, it is larger than 1.8:1 or about 1.8:1, and is 2.0:1 or about 2.0:1 or less. In generation of this generation polyene, a HIDOROSHI rati reactivity \*\* SiH group of silicon compound origin reacts to a HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bond which originates like material polyene thoroughly substantially completely at least, in this case, -, means at least that \*\* SiH group beyond about 90% or it reacted thoroughly substantially.

[0093] About a HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bond originating in material polyene, what has not reacted to \*\* SiH group mentioned above thoroughly in this way can be further used for HIDOROSHI rati. Therefore, generation polyene is provided with at least two HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bonds. Therefore, this generation polyene can be used for preparation of a prepolymer for a hardenability blend (curable blend) of this invention which was shown, for example in the fourth above-mentioned mode and containing a prepolymer. It can be used as polyene for a hardenability blend of this invention which showed this generation polyene to the second and third modes for a start [above-mentioned] in a similar manner, for example and which does not use a prepolymer. Although it participates in generation of such polyenes, \*\* SiH group is a part of material polyene which reacted among HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bonds which did not react - and, in the second process of the two-step process mentioned above, the - HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bond which has become a part of polyene after an obtained reaction can react to a HIDOROSHI rati reactivity \*\* SiH group of an added silicon compound. This second process is preparation of a prepolymer which can construct a bridge, and as mentioned above using such generation polyene and an additional silicon compound, it can be performed in accordance with a preparing method of an ORGANO silicon prepolymer which can construct a bridge.

[0094] The total of a HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bond which originates in generation polyene in such a two-step prepolymer, A rate of a HIDOROSHI rati reactivity \*\* SiH group of additional silicon compound origin is the same as a rate preferably mentioned above about preparation of an ORGANO silicon prepolymer which can construct a bridge. Namely, preferably, from 0.1:1 or about 0.1:1, are a range to 1.5:1 or about 1.5:1, and more preferably, it is a range to 0.5:1 or about 0.5:1 to 1.2:1, or about 1.2:1, and is a range to 0.8:1 or about 0.8:1, or about 1.2:1 still more preferably -; - it is 1:1 or about 1:1 most preferably. A HIDOROSHI rati catalyst and polycyclic polyene are mixed, heat is applied, and a composite is made to specifically form about manufacture of a line poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer which can construct a bridge for this invention, so that it may state in this specification. Next, this composite and poly (ORGANO hydronalium siloxane) are mixed, and as well as a case of an ORGANO silicon prepolymer mentioned above in order to obtain a prepolymer of a wish, a suitable reaction condition is applied.

[0095] As a reaction mixture was specifically mentioned above about preparation of; ORGANO silicon cross-linking prepolymer heated from about 40 \*\* to 80 \*\*, several hours are maintained, and reaction temperature stops a reaction, when only a rate of a wish of an available HIDOROSHI rati reactivity \*\* SiH group reacts. In the case of this poly (ORGANO hydro-sil oxane) prepolymer, the percentage of a wish is 5% to 80% of \*\* SiH groups preferably. Still more preferably, polymer-ization is performed so that 30 to 60% of such an available HIDOROSHI rati reactivity \*\* SiH group may react. Although argument stated to immediately the next is related with suitable polycyclic polyene for obtaining a poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer of a wish by the reaction under a low temperature which was mentioned above, Such argument is provided according to this time and the deepest understanding about this problem. This argument is not for restricting the range of this invention.

[0096] Especially, even if a rate over a HIDOROSHI rati reactivity \*\* SiH group of a HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bond is a case of being suitable for obtaining polyene over which the bridge was constructed, a poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer of a wish - preferably, in order to be able to flow and to obtain a thermosetting poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer by the reaction under such a low temperature, - which needs suitable polycyclic polyene and which is considered - suitable polycyclic polyene means chemically what has a reactant high combination rather than other combination in a distinguishable HIDOROSHI rati reactivity carbon-carbon double bond, i.e., HIDOROSHI rati. A dicyclopentadiene, cyclopentadiene oligomer like a cyclopentadiene trimer, and a methylcyclopentadiene are contained in such polycyclic polyenes, for example.

[0097] Hardening of the fourth mode can be carried out according to conditions same with having been used for the first mode; this ingredient which can also include ingredients other than an ingredient indicated until now in this invention - a thermosetting blend of this invention - and/or, when adopting a prepolymer, according to character of an ingredient and a prepolymer, it is provided for preparation of this prepolymer. About an ingredient of such addition, although those specific ingredients are indicated concretely, they should not restrict this invention, and please understand that some may be suitable also of an ingredient which is not indicated concretely. For example, U.S. patent application A substance specified as No. 764,746 as it is second at least one silicon compound is such a suitable addition ingredient. This ingredient attracts attention especially as what can be used for preparation of a prepolymer as a thing with which a hardenability blend of this invention can be provided as raw material. As another addition ingredient, it is a U.S. patent application. Fire retardant which was indicated to No. 593,188 and No. 764,829 is contained. U.S. patent application submitted as another ingredient on February 21, 1992 A reaction velocity regulation ingredient which was indicated in the No. 893,610 item is contained, furthermore -; which can include carbon (graphite), quartz, the aramid (aramid), and other polymer fibers in a thermosetting blend of this invention as another ingredient - a substance of these, it is the matrix material which was excellent since it got wet very good by a fluid prepolymer of this invention; for which textiles can use a thing of molds, such as nonwoven nature, one way, \*\*\*\* (woven), and fibrous (fabric), - suitable textiles and prepreg contain what is indicated to BARD 360.

[0098] An additive can also be easily included so that it may be a bulking agent and paints. A vermiculite, mica, wollastonite (wollastonite), calcium carbonate, sand, silica, haze-like silica, fusion silica, a ceramic bead, hollow glass, a glass bulb, a glass bead, crushed glass, scrap glass, and other inorganic fillers are the examples of a bulking agent which can be included; on which the bulking agent can function as a reinforcing agent or a bulking agent, and an extender for reducing cost of a molded product, especially a glass bulb are useful to preparation of a composite material (composite) of low density. A bulking agent can also be used for other purposes still like viscous ornamentation. A bulking agent can be included to about 15% of weight of a hardenability blend of this invention, and when glass fiber is used, it can be included to a higher rate, i.e., about 95%.

[0099] Stabilizer (anti-oxidant) is useful although the preservation stability of a prepolymer under hardenability blend of this invention and temperature oxidation stability in the last cured product are held, as an example - bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidinyl)-(the [3,5-di-] 3-buty-4-hydroxybenzyl) butylpropane diolate (as Tinuvin<sup>TM</sup> 144 - a tiba -\*\*\*\*\* corporation). Available from Hawthorne and NY or, the [octadecyl 3,5-di-] - 3-buty-4-hydroxyhydronalium cinnamate (as octadecyl 3-(the [3,5-di-] 3-buty-4- hydroxyphenyl) propionate) \*\*\*\*\* (as Naugard<sup>TM</sup> 785). That it is available from uni-royal chemical corporation, Middlebury, and CT, and a screw (1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidinyl) sebacate (as Tinuvin<sup>TM</sup> 785). Combination [being available] is mentioned from Tiba -\*\*\*\*\* Corporation. Generally stabilizer uses about 0.5 to about 3.0% of quantity of a prepolymer of a hardenability blend.

[0100] In order to raise intensity, one or two or more elastomers can also be added. A hydrocarbon elastomer whose molecular weight is smaller than 100,000, and a low-molecular-weight SHIROOKISAN elastomer are preferred. In an example of a hydrocarbon elastomer, it is low-molecular-weight ethylene-propylene-diene. Terpolymer, Low-molecular-weight isobutylene isoprene rubber, low-molecular-weight polyisoprene hydrogenated selectively or crude rubber and low molecular weight polybutadiene hydrogenated selectively, or styrene butadiene A copolymer is contained. The polydimethyl / diphenyl siloxane which has low-molecular-weight vinyl or a SiH end for an example of SHIROOKISANGOMU A copolymer is contained. Ethylene-propylene-ethylene NORUBORUNEMPORIMA which has a molecular weight of a low-molecular-weight ethylene-propylene-dicyclopentadiene and the molecular weights 5500-

7000 is preferred. Triene65 elastomer (available from uni-Royal Chemical Corporation) is the most preferred. One kind or two or more kinds of elastomers are weight references, and it is also possible to usually use an elastomer of a high level more depending on the case of the whole quantity of a constituent which is 5-10% most preferably 3 to 12% 0.5 to 20%. Generally, it is a U.S. patent application. An elastomer which was indicated to No. 593,161 and No. 685,360 can be used. Cyanate ester resin is employable as a mixed ingredient about the second mode that a hardenability blend of this invention mentioned above especially.

[0101]About the third mode mentioned above, the epoxy functionality can provide an adhesive property improved to an existing substrate, textiles, and a filler which are known conventionally. Such epoxy functionality can improve the conformity of an ingredient (thermoplastics, a nonresponsive thing like an elastomer and various thermosetting resin, a reactant thing like reactant oligomer) of a blend, and an organic-functions-ized elastomer contained. When such different thermosetting resin is included, HIDOROSHI ration and a hardening mechanism of this resin may be simultaneously produced in a curing process. An interaction or a reaction of such other heat-curing resin and epoxy functionality can contribute to an improvement of conformity.

[0102]If a relative rate and various types of an ingredient which are used for manufacture of a hardenability constituent of this invention and a hardenability constituent are generally described, it can set according to various factors, without a person skilled in the art conducting an excessive experiment. As an unrestrictive thing, the conformity (does it react mutually or not?) of each ingredient, and when they react, a stoichiometry of a reaction to produce is included in such a factor, and there is the characteristic which a hardenability blend and hardenability output are expected in another factor to; pan at it. One group of a ratio which should be taken into consideration about this point. In manufacture of a constituent of this invention, all the HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bonds. Irrespective of whether it contributed to pre poly mano manufacture, or it contributed to the last hardenability output, it is a rate with all the HIDOROSHI ration reactivity  $\text{SiH}$  groups which originate in all the supply sources (namely, polyene, a silicon compound, and an epoxy functional compound) ultimately. A range of this rate is 0.1:1 or about 0.1:1 thru/or 1.5:1; or about 1.5:1 preferably. A range of this rate is 0.5:1 or about 0.5:1 thru/or 1.2:1, or about 1.2:1 more preferably, and a range of this rate is 0.8:1 or about 0.8:1 thru/or 1.2:1, or about 1.2:1 still more preferably. This range is 1:1 or about 1:1 most preferably.

[0103]As [ use / when using a hardening agent / that quantity given / regularly / at this point, / in art of an epoxy compound in which they are used ] Quantity of a hardening agent to be used seems to give a functional group of an about 0.7-1.5-Eq hardening agent to one weight per epoxy equivalent preferably.

[0104]Quantity of amine to be used seems to, give 0.75-1.25 Eq [ per weight per epoxy equivalent ] amine hydrogen preferably about an amine curing agent more particularly. A suitable quantity of a hardening agent seems to give a 0.4-1.1 Eq [ per weight per epoxy equivalent ] anhydride group in the case of a polycarboxylic anhydride.

[0105]Since the activity (especially hardening activity) of a hardening agent is increased, a hardening accelerator is used. Especially, as a suitable function, in order to raise an intervention of a hardening agent in ring opening polymerization of an epoxy organic-functions compound, a hardening accelerator is used. A hardening accelerator is used on the basis of weight of all the ingredients under blend at a rate of 0.1%, about 0.1% - 6%, or about 6%, therefore an accelerator is usually preferably used for it with a catalyst amount.

[0106]When using a prepolymer, such a prepolymer and an epoxy organic-functions compound can be used at any relative rate that a hardening constituent of this invention is obtained. Preferably, such a prepolymer and an epoxy organic-functions compound are used at one which they can mix of a relative rate.

[0107]At this point, much similarity of chemical structure is factors which affect the miscibility of an ingredient, and an immiscible factor decreases more, so that chemical structure of such an ingredient approaches at this point, when restricting quantity of an epoxy organic-functions compound which can be used together with a prepolymer. Therefore, when an epoxy organic-functions compound is a silicon content epoxy organic-functions compound, similarity to that of a cross-linking ORGANO silicon prepolymer of this invention of the chemical structure reduces such a mixture problem.

[0108]When a silicon substituent of a silicon content epoxy organic-functions compound is given by line, an annular polysiloxane, and/or a tetrahedron siloxane, mixing is especially easy without being contradictory to the above-mentioned, and a cross-linking prepolymer ##### and is derived from a line and/or an annular polysiloxane. In such a case, especially both things that especially chemical structure derived from both siloxane functionality approaches abolish immiscibility as a factor which restricts a relative amount of an

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

epoxy organic-functions compound which can be used, and a prepolymer. [0108]Therefore, a silicon content epoxy functional compound (as especially mentioned above) When the silicon substituent is given by line and/or an annular polysiloxane, A cross-linking prepolymer is applicable to a blend, in order to obtain the characteristic of a request of output which it #####, and was hardenability-blended and/or was hardened about being derived from a line and/or an annular polysiloxane at any relative rate of an epoxy organic-functions compound and a cross-linking compound. For example, on the basis of gross weight of an epoxy organic-functions compound / prepolymer, an epoxy organic-functions compound is constituted by either 1% - 99%, and a prepolymer is similarly constituted by either 1% - 99%. However, quantity of an usable epoxy organic-functions compound [ as opposed to a prepolymer about epoxy organic-functions compounds other than a silicon content epoxy organic-functions compound examined above ] has a common case where it is restricted by limited miscibility between these two ingredients. This limited miscibility is brought about from a difference in chemical structure between an epoxy organic-functions compound and a prepolymer. Therefore, when a superfluous epoxy organic-functions compound is used, perfect mixing cannot be performed but an epoxy functional compound and a prepolymer are divided into a layer.

[0110]In consideration of this factor, such an epoxy organic-functions compound is preferably restricted to quantity of 5%, about 5% - 30%, or about 30% of within the limits on the basis of the whole quantity of an epoxy organic-functions compound / prepolymer. The range is 10%, about 10% - 20%, or about 20% more preferably.

[0111]About structure of output which happens during hardening and which is acquired by a reaction, and identification of the ingredient, the following examination (especially — the activity of an epoxy organic-functions compound, a hardening agent, and a hardening accelerator.) arrangement of an epoxy organic-functions compound in structure of output, and a hardening agent, composition of a relation with which much polymer became entangled, and a presentation of such polymer — being related — it gives according to a place where these matters are most understood in the present. This examination does not tend to limit the range of this invention.

[0112]Hardening under existence of a HIDOROSHI ration (hydrosilation) catalyst brings about HIDOROSHI ration of a carbon-carbon double bond and  $\text{SiH}$  group which can be used. For example, when polyene and a silicon compound or polyene, and a partial epoxy substitution silicon compound are contained in a starting material (for example, as being the first and the third embodiment which were mentioned above), a reaction may advance thoroughly to polymer which constructed the bridge (when [ sufficient ] time continuation is carried out). When it is a cross-linking prepolymer (for example, as being the fourth embodiment mentioned above) which it ##### and it uses. It is still the unreacted carbon-carbon double bond and  $\text{SiH}$  group which still receive HIDOROSHI ration, and a result is changing into polymer over which a prepolymer constructed the bridge further.

[0113]Between hardening, a HIDOROSHI ration catalyst and  $\text{SiH}$  group given with a silicon compound, a cross-linking prepolymer, and/or polymer which constructed the bridge. Become together, and both sides of  $\text{SiH}$  group and a HIDOROSHI ration catalyst fully exist for this purpose as mentioned above. When there is epoxy functionality which is sufficient for supporting such a polymerization similarly, a catalyst system which carries out the catalyst of another reaction (namely, ring opening polymerization of an epoxy functional compound) further is provided. When a hardening accelerator exists by hardening agents enough in spite of sufficient existence of a shown catalyst, and a case, such ring opening polymerization still happens.

[0114]thus, between hardening distance (the first and the third — and it being related like and the fourth operative condition) When HIDOROSHI ration and ring opening polymerization happen simultaneously as inquired in a top therefore, an obtained hardening constituent becomes entangled eternally and constitutes clearly at least two kinds of polymer (namely, crosslinked polymer and ring-opening-polymerization output). It is thought that it depends for the characteristic of a cured product on the feature that a blend ingredient is still more nearly constant.

[0115]For example, although an epoxy organic-functions compound is ring-opening-polymerization nature further, when it is not crosslinked polymer (or ingredient of which it is prepared) and reactivity to form, either, a covalent bond does not form it between such an epoxy organic-functions compound and polymer. Therefore, it seems that the cured product acquired can become a mutual penetration polymer network (that is, it is only that two or more polymer is entangled eternally, and combination is not carried out). An epoxy organic-functions compound, for example 3, the 4-epoxycyclohexylmethyl 3, 4-epoxycyclohexylcarboxylate, A bis(3,4-epoxycyclohexyl)horse mackerel peat, tetraglycidyl ether

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14



methylenedianiline, Glycidyl ether of bisphenol A, A 1,3-bis(3,4-epoxycyclohexyl ethyl)tetra MECHIRUJISU siloxane (BTMDS) and 1,3,5,7-tetramethyl tetrakis (3,4-epoxycyclohexyl ethyl) cyclooctasiloxane (D<sup>YHCO</sup> 4). Or it seems that a result at a time of being any one sort of glycidyl ether phenol and the copolymer of DCPD or two sorts or more is such.

[0116]An epoxy organio-functions compound However, a HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond more than a kind. It seems that hardening brings about a reaction of it and ##SIH functionality, and a reaction of such ##SIH functionality and a polyene carbon-carbon double bond when given by (it is for example, like [ at the time of using vinylcyclohexene monoxide and limoneneoxide J). Ring opening polymerization mentioned above during hardening also happens, and output. Therefore, it is characterized also by a covalent bond between crosslinked polymer it is not only characterized by two or more polymer which was mentioned above, and which became entangled eternally, but derived from polymer, a cross-linking prepolymer and/or polyene, and a silicon compound which bring about ring opening polymerization.

[0117]End structure of a constituent and the other characteristics which were hardened, I can think that it is influenced also by a factor — whether an addition ingredient exists in a hardenability compound (to for example, everything but polyene, a silicon compound, a prepolymer, and an epoxy functional compound), and whether a specific combination like still such an addition ingredient throat is used. For example, existence of a hardening agent between ring opening polymerization mentioned above will have influence clearly, without what kind of (depending for example, without what kind of hardening agent being used and whether a hardening accelerator also existing) polymerization taking place.

[0118]I can think that only homopolymerization which generates polyether of an epoxy functional compound happens between the polymerization when an addition ingredient (for example, hardening agent) in which an epoxy functional compound and a polymerization are possible not existing between the ring opening polymerization, speaking concretely, although ring opening polymerization has happened however. In that case, it seems to exist two organization polymer (interwoven polymer), i.e., crosslinked polymer, and polyether in a hardened constituent further, if polyene exists similarly.

[0119]If it says strictly when an epoxy functional compound beyond two or it is used with a natural thing therefore, I can think that ring opening polymerization of an epoxy functional compound also produces this covalent bond between polymer not homopolymerization but when an epoxy functional compound also has at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, as mentioned above on the other hand.

[0120]As mentioned above, it is an ingredient considered that a hardening agent affects structure of a constituent hardened when it existed. Whether it has such [ actually ] influence what kind of thing the influence is, in a relation with an epoxy functional compound, if a hardening accelerator affects this reactivity again depending on the reactivity of that hardening agent in a polymerization, it seems to be dependent on whether a hardening accelerator exists.

[0121]For example, — comparing with two or more polymerizations take place simultaneously when a hardening agent used (namely, — comparing with an epoxy resin homopolymer) has only reactivity which is a fixed grade. For example, it seems that both an epoxy resin homopolymer and a copolymer of an epoxy resin and a hardening agent are obtained. Therefore, probably, in a hardened constituent, three organization polymer, i.e., polymer which constructed the bridge, a homopolymer of those, and its copolymer exist clearly.

[0122]It seems that this is applied when a hardening agent used with an epoxy resin is a polycarboxylic anhydride. Clearly, an epoxy resin is homopolymerized, generates polyether, and copolymerization of it is carried out to a polycarboxylic anhydride, and it generates polyester.

[0123]However, about a reactant low hardening agent, comparatively. A degree to which homopolymerization happens by it decreases, and a degree to which copolymerization happens increases corresponding to it so that it may be possible to heighten capability of a hardening agent for keeping to ring opening polymerization (comparing with an epoxy resin) with a hardening accelerator which exists additionally. When a hardening accelerator fully has such an effect, even a result which homopolymerization is eliminated by the existence or is eliminated substantially at least is produced, and it is thought that copolymerization becomes superior. If it stands on a premise that copolymerization expected to happen actually happens, in hardened output, polyether formed clearly will not exist but only two organization polymer will exist.

[0124]Such a polycarboxylic anhydride is a hardening agent, and this is considered to be applied when an accelerator is used. Polyester generates as a result of ring opening polymerization, and it is eliminated, or polyether is substantially eliminated, even if small.

[0125]So that a hardening agent is equal to an epoxy resin clearly in the ring opening polymerization in

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

itself However, when reactivity is high enough, There is no required skill which does not need to restrict what is considered for any hardening accelerator to be also homopolymerization to which an epoxy resin is equal, or is barred, and a cured product which has two organization polymer clearly by it is acquired. This is applied when using an amine curing agent. Clearly, polyamine / polyol copolymerization output will be acquired and polyether homopolymerization output will be eliminated by the use.

[0126]A constituent of this invention fits a use of electrical parts, such as a composite material, adhesives, an inclusion agent, #### material, and coating, for example. Especially the constituent is useful to manufacture of a prepreg and a layered product which are used for a molding material for a printed-circuit board, a GUROBU top inclusion agent (glob top encapsulants), and enclosure shaping, etc.

[0127]In order to manufacture a prepreg and a layered product using a constituent of this invention, a process currently indicated by '360 (the U.S. application No. 593,168, the U.S. application No. 764,829, September 24, 1991 application besides BARD) can be used.

[0128]When manufacturing a prepreg using a hardenability compound of this invention, using a prepolymer (for example, glass fiber) in a hardenability compound, or pouring a hardenability compound into such reinforcement. Subsequently, reinforcement processed by making it desirable in this way are hardened until a compound of this invention becomes a solid substantially and adhesiveness is lost substantially still more desirable at least. However, although obtained by doing in this way, a prepreg which is not non cohesiveness is also within the limits of this invention.

[0129]When manufacturing such a prepreg, hardenability compounds of this invention are polyene and a silicon compound (instead of a prepolymer manufactured from them as mentioned above). Or when using it in addition to it, this compound is hardened selectively at first and obtains a constituent of a fluid (preferably adhesiveness), a semisolid, or a solid by it. With reinforcement, this constituent is carried out in this way, and is used. Manufacture of a prepreg is performed according to an above-mentioned process at other points.

[0130]In a suitable process for obtaining a layered product, each board of a prepreg is accumulated and, subsequently it is laminated under heating and application of pressure with the hydraulic press. Further hardening of a compound of this invention is performed by this processing.

[0131]Although the following examples explain this invention, this aims at illustration and does not limit the range of this invention. When not making reference in particular, all of percentage, a part, etc. are based on weight.

[Example]

The prepolymer used in the manufacture example 1-20 of the prepolymer in which an experimental method crosslinking bond is possible, and 23-45 was manufactured by the following methods.

[0133]60.0 g (1.0-mol ##SIH) MHCS, 20 ml of toluene, And PC072 platina catalyst (Huls America) of 119microl (7.5 ppm platina) was put into the 500-ml 3-poem round bottom flask attached by the capacitor and the fall funnel, and the inside was warmed at 70 ##. The mixture which turns into this warmed mixture from PC072 platina catalyst of 66-g DCPD (1.0-mol C=C) and 131microl (7.5 ppm platina) is dropped with a fall funnel, and by that cause, The ratio of the HIDOROSHI ration reactivity ## SIH group to the HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond provided by DCPD provided by MHCS was set to 1:1, and temperature was maintained from 85 ## to 90 ## during addition of DCPD catalyst mixture according to the speed of addition.

[0134]Temperature is maintained at 70 ## after completing addition of a DCPD catalyst mixture for 1 hour. Then, it cooled to the room temperature.

After such cooling, although a 6.63-g antioxidant constituent was added into this mixture, this antioxidant consisted of a toluene solution which contains 1 w/w Naugard(brand name) 76 [ 5-]/Tinuvin(brand name) 765 at 38 % of the weight.

[0135]Although the prepolymer used in Examples 21 and 22 was manufactured in accordance with the above-mentioned method, it differed in that replaced with said ratio 1:1, set the weight ratio of ## SIH group to 1.1:1 using 50.0 g (0.83-mol ##SIH) MHCS and 50.0 g (0.76-mol C=C) DCPD, and ##SIH provided abundant prepolymers. That is, the molecular proportion of the olefin to ##SIH was adjusted so that the HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond provided by the oxidation limonene of Example 21 and the 1-vinyl-ether cyclohexene of Example 22 might be compensated. the HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond provided by the epoxy functional compound of these each made all the olefins / ##SIH ratio increase to 1:1 in both examples

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

[0136]The 1 vinyl-ether cyclohexene of 86.0 g of manufacture of 1,3-bis(3,4-epoxycyclohexyl ethyl) tetramethyl disiloxane (BTMDS) ( BTMDS ) 0.53 mol and 20 mg of tri(triphenyl phosphine) rhodiumchloride was put into the 250-ml 3-poem round bottom flask attached by the capacitor and the fall funnel. And a flask is warmed at 80 °C.

then — 33.6 g of 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane (0.25 mol) is dropped with a fall funnel —; — according to dropping speed, temperature was maintained at 80 °C during this dropping.

The reaction mixture was maintained at 40 °C after the completion of dropping of 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane for 2 hours using the oil bath, and it cooled to the room temperature. In order to remove superfluous VCHO, the KUGERUOA (Kugelrohr) device was used and distillation under reduced pressure of this reaction mixture was carried out under the vacuum of 1 mm Hg in 60 °C. The output BTMDS (91.0 g, 95%) was collected.

[0137]1, 3, 5, 7-tetramethyl tetraakis, (3,4-epoxycyclohexyl ethyl) 16.0-g 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cycloetrasiloxane (D<sub>4</sub>, 0.087 mol) solution in 100 ml of manufacture toluene of cycloetrasiloxane

(D<sub>4</sub>VCHO<sub>2</sub>) A capacitor, it put into a calcium hydroxide content Dean-Stark trap, a dry tube, and the 3-poem round bottom flask attached to the fall funnel. This solution was flowed back for 1.5 hours, and it cooled at 30 °C. First, the 41.0-g 1 vinyl-ether cyclohexene (VCHO, 0.33 mol), next PC072 platina catalyst (Huls America) of 200microl (30 ppm platina) were added by the syringe. When reaction temperature was maintained at 60 °C or less using an external ice-cooling bus and temperature fell to: room temperature, the reaction mixture was warmed at 40 °C for 1.5 hours using the oil bath. In order to remove superfluous VCHO, the KUGERUOA device was used and distillation under reduced pressure of this reaction mixture was carried out under the vacuum of 1 mmHg in 80 °C. Output D<sub>4</sub>VCHO<sub>2</sub> (47.1 g, 98%) was collected.

[0138]PS123.5 methylhydronalium dimethylsiloxane copolymer and the 45.9-g methylhydronalium dimethylsiloxane copolymer in 20 ml of manufacture toluene of the HIDOROSHI ration output (PS123.5-VHCO) of a 1 vinyl-ether cyclohexene, (PS123.5) and 0.012 g of tri(triphenyl phosphine) rhodiumchloride were put into the 500-ml 3-poem round bottom flask attached by the capacitor and the fall funnel. After a 15.0-g 1 vinyl-ether cyclohexene (VHCO) was dropped with the fall funnel, this solution was warmed at 70 °C. This solution was maintained at 70 °C after the completion of dropping of VHCO for 2 hours, and ROTOBAPPU (rotovap) removed the solvent in the end of the time. Next, in order to remove superfluous VCHO, the KUGERUOA device was used and distillation under reduced pressure of this reaction mixture was carried out under the vacuum of 1 mm Hg in 50 °C. Output PS123.5-VHCO(s) (56.7 g, 93%) were collected.

[0139]PS129.5 MECHIRUHIDORO phenylmethyl siloxane copolymer and the 50.0-g MECHIRUHIDORO phenylmethyl siloxane copolymer in 20 ml of manufacture toluene of the HIDOROSHI ration output (PS129.5-VHCO) of a 1 vinyl-ether cyclohexene, (PS129.5) and 0.022 g of tri(triphenyl phosphine) rhodiumchloride were put into the 3-poem 500-ml round bottom flask attached by the capacitor and the fall funnel. After a 34.8-g 1 vinyl-ether cyclohexene (VHCO) was dropped with the fall funnel, this solution was warmed at 80 °C. This solution is maintained at 85 to 90 °C after the completion of dropping of VHCO for 2 hours.

Then, ROTOBAPPU (rotovap) removed the solvent.

Next, in order to remove superfluous VCHO, the KUGERUOA device was used and distillation under reduced pressure of this reaction mixture was carried out under the vacuum of 1 mm Hg in 50 °C. Output PS129.5-VHCO(s) (43.8 g, 36.5%) were collected.

[0140]The prepolymer and the epoxy functional compound of a constituent which were stiffened and in which a manufacture crosslinking bond is possible, And, [ whether furthermore the hardening agent which is related with a specific example and which is indicated below is also related with other specific examples, both additional hardening accelerators are also mixed, a blend is formed, and it is dependent on; example, and shifts, and it adds that additional catalyst to this blend, and ] Or it was carried out whether it would be made to harden simply using the catalyst which remains into the above-mentioned prepolymer. The top slot of the steel molds with which Teflon processing of 5 "x5" x1/8" was carried out was filled with these blends, and air was removed from this blend by placing under an aspirator vacuum in oven. Under the hardening cycle specified in the following example, this mold was warmed and stiffened in oven.

[0141]The dynamic modulus was measured about the data with which below measurement of the characteristic is provided with the rheometry dynamic spectrometer model 7700 (REOMETO Rix Corp., pith KATAEI, NJ). Sweep (sweep) of temperature was carried out in the fixed frequency of ten radians per second.

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

[0142]Temperature weight curve analysis was carried out by a part for 20 °C with the E. I. du Pont de Nemours thermometric analysis machine (an E.I. du Pont de Nemours DONEMURU and company company, Wilmington, DE).

[0143]Temperature dynamics analysis and a temperature extension coefficient were measured using 100-mg loading and the extension probe for 10 °C using the E. I. du Pont de Nemours temperature dynamics analysis machine.

[0144]The following Examples 1-22 are related with manufacture of the hardening constituent from the prepolymer in which a crosslinking bond is possible, and an epoxy functional compound, without using a hardening agent or a hardening accelerator —; — being related with these each example — a hardening cycle — 170 °C and 1 hour:250 — they were dynamic and 4 hours. About Example 10, during the blend, PC072 additional catalyst was added and such a catalyst was not added in Example 1-9 of remainder, and 11-22 in the quantity of 40 ppm.

[Table 1]

[0145]The following Examples 23-37 are added to the prepolymer and epoxy resin in which a crosslinking bond is possible, and contain an epoxy resin hardener.

[0146]It is a 1.25-g epoxy compound (formulation) (0.78 g of tetraglycidyl ether methylenedianiline is made into an epoxy functional compound, and) about the prepolymer of a 2323.75 g example. And by using 0.47 g of 4-aminophenyl sulfone as a hardening agent, and it contained at the rate of molecular proportion of 1:1, it mixed with 0.061 g (under a blend 24 ppm) PC075 platina catalyst (Huls America). The blend containing this blend, i.e., 95% of the weight of a prepolymer, and 5% of the weight of an epoxy compound was stiffened by the two cycle.

[0147]The first hardening cycles were 125 °C, 2 hours; 150 °C, 4 hours; 200 °C, and 2 hours. The following hardening cycles were 250 °C and 2 hours.

[0148]The characteristic of the constituent hardened as a result was compared with the characteristic that the hardening constituent manufactured only from the prepolymer which does not use an epoxy functional compound or a hardening agent as follows corresponds.

[Table 2]

[0149]The above-mentioned data existence of 5% of the weight of the mere epoxy compound in the hardening constituent of Example 23. Bringing about a high glass transition temperature and a high complex modulus is shown from measurement by dynamical analysis rather than being found out in the hardening constituent manufactured without using such an epoxy resin and a hardening agent.

[0150]A 18.0-g prepolymer including PC072 platina catalyst (Huls America) of 2420 ppm of examples was mixed with 1.1-g MHHPA (ERL4299 (Union Carbide) and 0.9 g) (Anhydrides Chemicals). The hardening cycle which is the following about this blend: It was made to harden by 170 °C, 1 hour; 250 °C, and 4 hours. It turned out that the output of the result has the following characteristics.

[Table 3]

[0151]In each of Example 22-37, including 60 ppm PC072 platina catalyst, the blend which can be hardened was stiffened with temperature in 170 °C and 1 hour, and the post cure was carried out in 250 °C and 4 hours. The feature of the epoxy resin used during the blend which can be hardened, and a hardening agent and the quantity of a prepolymer, an epoxy functional compound, a hardening agent, and the characteristic of a constituent that the result was hardened are as follows.

[Table 4]

[0152]The following Examples 38-45 are added to the prepolymer and epoxy resin which can construct a bridge, and contain both a hardening agent and a hardening accelerator.

[0153]The prepolymer of the 3816.0 g example was mixed with MHHPA (Anhydrides and Chemicals) of 2.3 g of DFR 332 (Dow) and 1.7 g, 0.1 g DMBA, and 60 ppm PC072 platina catalyst (Huls America). The hardening cycle which is the following about this blend: It was made to harden by 170 °C, 1 hour; 250 °C, and 4 hours. It turned out that the output of the result has the following characteristics.

[Table 5] In each of Example 39-45, including 60 ppm PC072 platina catalyst, the blend which can be hardened was stiffened with temperature in 170 °C and 1 hour, and the post cure was carried out in 250 °C and 4 hours. The characteristic of a constituent that the feature of the epoxy functional compound, hardening agent, and hardening accelerator which were used during the blend which can be hardened and the quantity of a prepolymer, an epoxy functional compound, a hardening agent, a hardening accelerator, and its result were hardened is as follows.

[Table 6]

[0154]Finally, although this invention quotes a specific means, material, and a mode and is indicated, this

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

invention is not limited to the indicated specific goods, and should be recognized to be what is extended to all the equivalents of a claim.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and IPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by regulation of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section classification] The 3rd classification of the part III gate

[Publication date] November 9 (2001.11.9), Heisei 13

[Publication No.] JP.6-263989.A

[Date of Publication] September 20, Heisei 6 (1994.9.20)

[Annual volume number] Publication of patent applications 6-2640

[Application number] Japanese Patent Application No. 5-342689

[The 7th edition of International Patent Classification]

C08L 83/05 LRY

C08G 77/38 NUF

C08L 45/00 LXB

63/00 N,M  
[Ft]

C08L 83/05 LRY

C08G 77/38 NUF

C08L 45/00 LXB

63/00 N,M

[Written amendment]

[Filing date] April 5, Heisei 13 (2001.4.5)

[Amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Whole sentence

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[Document Name] Specification

[Title of the Invention] A constituent which can be hardened

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) Polyene which has at least two HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bonds, (b) it is a silicon compound which has at least two HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH groups, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, at least one side of polyene and a silicon compound has a site of two or more HIDOROSHI ratio reactivity here — (c) — a constituent containing a compound which has at least one epoxy functional group and which can be hardened.

[Claim 2] Initial polyene in which polyene has a HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bond of at least two (a), (b) It is a silicon compound which has at least two HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH groups, A resultant with a silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least is included, A constituent which a ratio of a HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bond in initial polyene and \*\* SiH group in at least one silicon compound can harden [ which is at least about 1.8:1 / according to claim 1 ].

[Claim 3] A constituent in which a compound which has at least one epoxy functional group has at least one HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bond further and in which the hardening according to claim 1 is possible.

[Claim 4] (a) An organic silicon prepolymer including a HIDOROSHI ratio resultant of the following compounds and for which a bridge can be constructed, (i) Polyene which has at least two or more HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bonds, And it is a silicon compound which has a HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH group of at least two (ii)s, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least,

(b) in which at least one side of polyene and a silicon compound has a site of two HIDOROSHI ratio reactivity here — a constituent containing a compound which has at least one epoxy functional group and which can be hardened

[Claim 5] Initial polyene in which it is a constituent in which the hardening according to claim 4 is possible, and polyene has a HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bond of at least two (a), (b) It is a silicon compound which has at least two HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH groups, A resultant with a silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least is included, A constituent which a ratio of a HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bond in initial polyene and \*\* SiH group in at least one silicon compound can harden [ which is at least about 1.8:1 / above ].

[Claim 6] (a) It is a silicon compound which has at least three HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH groups, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, (b) A compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bond, and a constituent containing the (c) hardening agent and which can be hardened.

[Claim 7] (a) An epoxy substitution silicon compound including a HIDOROSHI ratio resultant of the following compounds, (i) It is a silicon compound which has at least three HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH groups, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, and (ii) — a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bond, and a constituent containing the (b) hardening agent and which can be hardened.

[Claim 8] (a) A HIDOROSHI ratio resultant of the following compounds is included — epoxy substitution being carried out in part and, They are a silicon compound which has a HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH group, and a silicon compound which has a HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH group of at least two (i)s, A silicon compound which was chosen from a group which consists of annular polysiloxanes, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes and which has one member at least, And a compound which has an epoxy functional group of at least one (ii), and at least one HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bond.

Here quantity of a compound which has at least one epoxy functional group and at least one HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bond, it is sufficient quantity to carry out HIDOROSHI ratio of the silicon compound which has a HIDOROSHI ratio reactivity \*\* SiH group selectively — and (b) — a constituent containing polyene which has at least two HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bonds and which can be hardened.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the method for manufacturing these constituents, concerning the organic silicon constituent which new hardening is possible and was hardened.

[0002] LEIBFRIED 779 and United States patent No. 4, 900, 779, LEIBFRIED 731, United States patent No.4,

902 and 731, LEIBFRIED '134, United States patent No. 5,077,134, and BARD et al.' 360, and United States patent No. 5,008,360. The organic silicon polymer and the organic silicon prepolymers for which a bridge can be constructed to which the alternation of polynuclear hydrocarbon residue, and the annular polysiloxanes or siloxysilane residue combined with the silicon bond via carbon was carried out and by which the bridge was constructed over structure are indicated. United States patent No. 4,877,820 of COWAN, those HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SiH groups reacted to the hydrocarbon residue derived from polycyclic type polyenes — even if small, the straight chain poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymers and polymer which have 30% and over which bridge construction is possible and the bridge was constructed are indicated.

[0003]an epoxy functional compound — the same — an epoxy functional compound and a hardening agent. And the prepolymers in which bridge construction with an epoxy functional compound, a hardening agent, and a hardening accelerator is possible. For example, the thing in the combination to what was considered [above-mentioned], and preparation of polymer over which the bridge was constructed by which combination, for example, the above-mentioned consideration, was carried out discovered giving the constituent which had the mechanical character superior to the character produced when not making such an ingredient exist hardened. As mechanical properties improved, a high modulus, twist low thermal expansion, and a better adhesive property are mentioned more.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The technical problem of this invention is giving mechanical properties outstanding with the hardened constituent by blending an epoxy functional compound, an epoxy functional compound and a hardening agent or an epoxy functional compound and a hardening agent, and a hardening accelerator with the prepolymers which can construct a bridge.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention relates to polyene, a silicon compound and at least one epoxy functional value, and a constituent that contains a compound including at least one HIDOROSHI ratic (hydrosilation) reactive double bonds if it requires and that can be hardened in the 1st embodiment. Have polyene and at least two HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bonds another side and a silicon compound, Have at least two HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SiH groups, and Annular polysiloxanes. At least one of polyene and the silicon compounds has two or more HIDOROSHI ratic reactive sites further including at least one member chosen from a group which consists of straight chain polysiloxanes and tetra HEDORARU siloxy siloxanes.

[0006]In addition to above-mentioned silicon and an epoxy functional compound, this invention relates to a constituent containing a hardening agent which can be hardened in the 2nd embodiment further. Here, an epoxy functional compound has at least one HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bond. [0007]In this 2nd embodiment, a silicon compound has at least two HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SiH groups. As a modification of the 2nd embodiment, above-mentioned silicon and an epoxy functional compound are given to a constituent which can be hardened with a gestalt of an epoxy substitution silicon compound as a HIDOROSHI ratic output of these two reagins.

[0008]In the 3rd embodiment, this invention relates to a constituent containing polyene which was mentioned above, and an epoxy substitution silicon compound by which epoxy substitution was carried out only in the part although it was the epoxy substitution silicon compound which was just previously described above and which can be hardened. Here, quantity of an epoxy functional compound is sufficient quantity only for partial HIDOROSHI ratic of a silicon compound HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SiH group.

[0009]This invention relates to a constituent containing a compound which has at least one HIDOROSHI ratic reactive double bonds in the 4th embodiment including an organic silicon prepolymer which can construct a bridge, and at least one epoxy functional value, or it does not have and which can be hardened further. Preferably, such organic silicon prepolymers for which a bridge can be constructed include a HIDOROSHI ratic resultant of polyene and a silicon compound, as described above.

[0010]This invention a constituent which can be hardened according to one of the further above-mentioned embodiments HIDOROSHI ratic and/. Or while performing ring opening polymerization of a compound which gives suitable conditions to perform ring opening polymerization, and contains at least one epoxy functional value, A hardened constituent which is produced by giving bridge construction (the 1st embodiment), for example, bridge construction with polyene and a silicon compound, or bridge construction (the 4th embodiment) of a prepolymer is started.

[0011]boiling this invention still more — the above-mentioned operative condition — a compound which

contains at least one epoxy functional value according to one [like] — and further, a blend which contains a constituent which can be hardened with a HIDOROSHI ratic catalyst, for example, polyene and a silicon compound, — containing (the 1st embodiment) — or a prepolymer — containing (the 4th embodiment) — a method of manufacturing a constituent hardened from a blend to include is started. In this method, while a blend performs ring opening polymerization of a compound which is given to suitable conditions to perform HIDOROSHI ratic and/or ring opening polymerization, and contains at least one epoxy functional value, Bridge construction (it can set in the 4th example) of a prepolymer in which bridge construction, for example, bridge construction with polyene and a silicon compound, bridge construction (it can set in the 1st example) substantial at least, or bridge construction is possible is produced.

[0012]A term of "polyene (polyene)" used on these specifications says a molecule which has at least two carbon-carbon double bonds.

[0013]A term of "polymer (polymer)" used on these specifications includes prepolymers, for example, the prepolymers for which a bridge can be constructed, and polymer, for example, the polymer over which the bridge was constructed.

[0014]Although a part of term of "prepolymer (prepolymer)" used on these specifications was hardened, So that it may mention later, in it did not harden if the gel point was exceeded till the gel point, but 5 to 80% of typically usable \*\* SiH group having reacted, and being a poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer, Such a basis that reacted says all constituents in which HIDOROSHI ratic bridge construction of a fluid or a solid which is 90% or less is possible. Here, a gel point is a point which the material will stop already flowing and will not dissolve in an organic solvent any longer, when material is heated.

[0015]A term of "polymer (crosslinked polymer) by which the bridge was constructed" used on these specifications. As mentioned above about a term of a "prepolymer", output which stiffens a constituent in which HIDOROSHI ratic bridge construction is possible exceeding a gel point until the above-mentioned gel point is included. This term also includes further the polymer and the polymer over which the bridge was constructed substantially at least over which the bridge was constructed.

[0016]A term of "bridge construction (crosslinking)" used on these specifications includes fully constructing a bridge and constructing a bridge substantially at least in a context of a method of this invention specially.

[0017]With the suitable polyenes for this invention, what has at least two HIDOROSHI ratic reactivity carbon-carbon double bonds is included. As a thing desirable as such polyenes, There are polycyclic type polyenes and what is indicated by LEIBFRIED '779, LEIBFRIED'731, BARD et al.' 360 and LEIBFRIED 809, and United States patent No. 5,013,809 is mentioned.

[0018]Especially suitable polycyclic type polyenes are the polynuclear hydrocarbon compounds which have at least two non-aromatic carbon-carbon double bonds in endocyclic [those]. As a typical compound, cyclopentadiene oligomer. (For example, a dicyclopentadiene, tricyclo pentadiene, and tetracyclo pentadiene), Diels-Alder (Diels-Alder) oligomer with bicyclo heptadiene (namely, norbornadiene) and its cyclopentadiene. (For example, dimethano hexahydro naphthalene), a norbornadiene dimer, Hexahydro naphthalene is mentioned and a substituted derivative of cyclopentadiene oligomer is also suitable also including one of the above-mentioned a substituted derivative of oligomer, for example, methyldicyclopentadienes. A dicyclopentadiene (in this specification, it is also called DCPD) is preferred. It can also be used combining two or more sorts of polycyclic type polyenes.

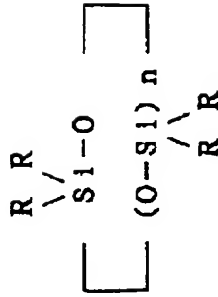
[0019]As a silicon compound of this invention, a hydrogen atom combined with two or more silicon, the annular polysiloxanes which have at least two HIDOROSHI ratic reactivity \*\* SiH groups especially, tetra HEDORARU siloxysilane, and straight chain polysiloxanes are mentioned. It can also be used combining two or more sorts of suitable silicon compounds. In particular, the one or more above-mentioned annular polysiloxanes, the one or more above-mentioned tetra HEDORARU siloxysilane, and/or the one or more above-mentioned straight chain polysiloxanes can be used.

[0020]As the suitable above-mentioned silicon compound, in LEIBFRIED'779, LEIBFRIED '731 and LEIBFRIED'134, LEIBFRIED '809, COWAN, and BARD et al.' 360, and a row, What is indicated by LAMOREAUX'432, United States patent No. 3,197,432, LAMOREAUX '433, United States patent No. 3,197,433, and LAMOREAUX'936, and United States patent No. 3,438,936 is mentioned.

[0021]As suitable annular polysiloxanes, it is a general formula. :

[Formula 1]





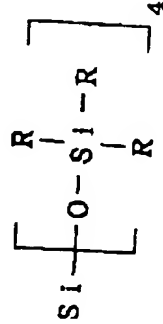
Among [type, R may be the same, or may differ, and Hydrogen, Or it is saturation substitution, unsubstituted alkyl, an alkoxy group, substitution, unsubstituted aromatic series, or an aryloxy group, and n is 2 - about 20 integer, and R is hydrogen in at least two silicon atoms in a molecule. What has] is mentioned.

[0022]Methylhydronalium cyclosiloxane (in this specification, it is also called MHCS) and a mixture of those are such suitable annular polysiloxanes, as an example — for example, tetraoctyl cyclooctasiloxane — and Hexamethyl cyclooctasiloxane; Tetra- and penta- methyl cyclooctasiloxane; Tetra-, penta-, hexa- and hepta-methyl cyclopentasiloxane; tetra-, penta- and a hexamethyl cyclohexa siloxane, tetraethyl cyclooctasiloxane. And tetraphenyl cyclooctasiloxane is mentioned. 1,3,5,7-tetramethyl cyclooctasiloxane, 1,3,5,7,9-pentamethyl cyclopentasiloxane and 1, 3, 5, 7 and 9, 11-hexamethyl cyclohexa siloxanes, or these blends are preferred.

[0023]A silicon compound contains two or more methylhydronalium cyclosiloxane most preferably. Especially a thing that is used in the case of the majority is actually a mixture of many kinds from which n changes extensively, and it can be said henceforth that MHCS is such a mixture.

[0024]Generally, a MHCS mixture marketed contains about 20% or less (in a pure gestalt, it is about 2%) of low-molecular-weight straight chain methylhydronalium siloxanes, for example, a heptamethylhydronalium siloxane, an octamethylhydronalium siloxane, etc. If one suitable commercial mixture is cut, it is Huls M8830 MHCS which comes to hand from Huls America which carried out the whereabouts to Petrarch, Bristol, and PA.

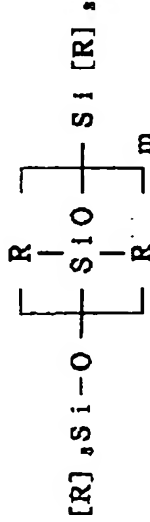
[0025]Tetra HEDORARU siloxysilane is a general formula. :



Among [type, R is as the above-mentioned definition and is hydrogen on at least two silicon atoms of a molecule. It is expressed by].

[0026]As an example, tetrakis dimethyl siloxysilane, tetrakis diphenyl siloxysilane, and tetrakis diethyl siloxysilane are mentioned, for example. Tetrakis dimethyl siloxysilane is known best and is a kind desirable in this group.

[0027]As suitable straight chain polysiloxanes, it is a general formula. :

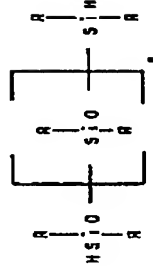


Among [type, R may be the same, or it may differ, and is hydrogen, substitution, an unsubstituted saturated alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group, at least two R is hydrogen, and m is about zero to 1000 integer. What has] is mentioned.

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

[0028]As the suitable above-mentioned straight chain polysiloxanes, it is a general formula. :

[Formula 4]

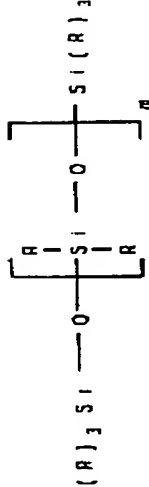


n is 0-1000 among [type — R — alkyl or aryl — preferably, they are methyl or phenyl as indicated by LEIBFRIED '134 and LEIBRIED'809. \*\*SiH end polysiloxanes of a short chain are mentioned by the straight chain which has].

[0029]It is these straight chains, and pliability is given to the hardened constituent, and short \*\*SiH end polysiloxanes of a chain can use it in order to manufacture an elastomer. As an example of such polysiloxanes, disiloxane, trisiloxane, and other short siloxane oligomers, for example, hexamethyl trisiloxane, are useful to hypoviscosity and transfer molding which are expected hypoviscosity especially most.

[0030]Suitable straight chain polysiloxanes are general formulas. :

[Formula 5]



R is substitution, an unsubstituted saturated alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group among [type, and 1%, about 1% - 50%, or 50% of abbreviation of R still more preferably, 5% of R, about 5% - 50%, or about 50%, it is hydrogen — m — 5, about 5-1000, or about 1000 integer — desirable — 3, about 3-100, or about 100 integer — still more preferably, it is 5, about 5-100, or about 100 integer, and the maximum of m is about 60 most preferably. It is straight chain poly (ORGANO hydronalium siloxane) which has].

[0031]As typical straight chain poly (ORGANO hydronalium siloxane), A trimethylsiloxy end methylhydronaliumpolysiloxane and a trimethylsiloxy end dimethylsiloxane MECHIRUHIDORO siloxane copolymer, A dimethyl siloxy end dimethylsiloxane MECHIRUHIDORO siloxane copolymer, Dimethyl siloxy end poly dimethylsiloxane, a trimethylsiloxy end MECHIRUOKUCHIRUSHIROKISAMMECHIRU hydro-siloxane copolymer, A dimethyl siloxy and phenylmethyl SHIROKISAMMECHIRUHIDORO siloxane copolymer, Trimethylsiloxy end methylcyanopropyl-siloxane MECHIRUHIDOROSHIROKISANKOPORIMA, A trimethylsiloxy end 3,3,3-trifluoro propylmethyl siloxane MECHIRUHIDOROSHIROKISAN copolymer, A trimethylsiloxy end 3-aminopropyl methyl siloxane MECHIRUHIDOROSHIROKISAN copolymer, A trimethylsiloxy end 2-phenylethyl methyl siloxane MECHIRUHIDOROSHIROKISAN copolymer and trimethylsiloxy end 2-(4-methylphenyl)- A \*\*\*\*\*-\*\*\*\*\*-\*\*\*\*\* hydronalium siloxane copolymer is mentioned.

[0032]What was indicated in COWAN as poly (ORGANO hydronalium siloxane) which can be used is mentioned.

[0033]A compound containing at least one epoxy functional value (a compound of these) On these specifications, as calling it an epoxy functional compound again. It is mentioned by a compound which has at least one epoxy functional group, for example, monomers, resin, and these polymer that has an epoxy functional value, and these, Ring opening polymerization can be received via such a functional group and a functional value, and two or more sorts of such epoxy functional compounds can be used in combination. An epoxy resin which is a suitable epoxy functional compound is indicated by United States patent No. 4,954,580 of ZAHIR.

[0034]A suitable epoxy functional compound Epoxy octene, butadiene monooxide, 3,4-

epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy-cyclohexane carboxylate (available as CY 179 from Ciba Geigy Corporation, Hawthorne, and NY), a bis(3, 4-epoxycyclohexyl)horse mackerel peat (available as ERL 4299

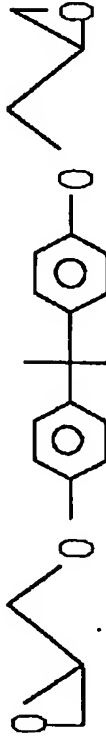
[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

from Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc., Danbury, and CT) — and, 2-(3,4-epoxycyclohexyl 5,5-spiro[3.4-epoxy] cyclohexane-meta-dioxane (as Union Carbide Chemicals and Plastics Company and ERL 4234 from Inc.) being available — it is mentioned.

[0035] Furthermore as other suitable epoxy functional compounds, the following is mentioned.:

- Epoxy novolak resin [For example, a phenolformaldehyde copolymer which has about 600 to 1000 molecular weight preferably. (An average molecular weight [For example, Michigan] marketed from the midland Dow Chemical Co. and a Dow plastics company, DEN431 of about 680) Glycidyl ether of a phenol dicyclopentadiene copolymer. And glycidyl ether of a cresol formaldehyde copolymer;
- Polyglycol epoxy resin (for example, glycidyl ether of poly alkyl oxide);
- [0038]- Alicyclic epoxide [For example, vinylcyclohexane monooxide (from VCMO, Union Carbide Chemicals, and a plastic company company to marketing), Vinylcyclohexanedioxide (marketing and this article are also marketed from Union Carbide Chemicals and Plastic Company as ERL4206), Limoneneoxide (from Aldrich of Milwaukee, Wisconsin, to marketing), Limonenedioxide, vinyl norbornene monooxide, allyl glycidyl ether, allyl-glycidyl-ether acrylate, glycidyl acrylate, dicyclopentadiene monooxide, and dicyclopentadienedioxide);
- [0037]- Glycidyl substitution amine (for example, tetraglycidyl ether methylenedianiline, tetraglycidyl ether diaminobenzene, N,N,N',N'-tetraglycidyl ether 4,4'-methylenebis benzeneamine, and triglycidyl isocyanurate);
- Glycidyl ether of bisphenol A (this compound is a formula)

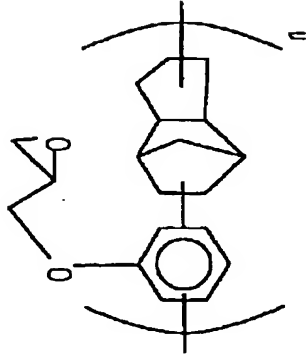
[Formula 6]



The glycidyl ether of tetrabromobisphenol A which \*\*\*\* and is marketed as DER332 from a Dow plastics company and the Dow Chemical Co., and glycidyl ether of the bisphenol F;

- Glycidyl ether of a phenol DCPD copolymer (for example, formula)

[Formula 7]



The average molecular weight which is \*\*\*\*(ng) and is marketed from a Dow plastic company and the Dow Chemical Co. is Tactix556 of about 620;

- Epoxy resin of DER-500 series marketed from a Dow plastic company and the Dow Chemical Co. (this compound is the solid epoxy resin which used bromination bisphenol A as a base);
  - [0039]- Epoxy resin of DER-800 series marketed from a Dow plastic company and the Dow Chemical Co. (this compound is the solid epoxy resin which used bisphenol A as a base, and n has a larger average repeated structure unit than 1);
  - DEN-431 (this compound is epoxy novolak resin of hypoviscosity); of a Dow plastic company and the Dow Chemical Co. to marketing — and
  - Glycidyl ether of an epichlorohydrin bisphenol A copolymer.
- An epoxy functional compound suitable for this invention may also include a carbon-carbon double bond of at least one HIDOROSHI ratio reactivity besides an epoxy functional group in which the above ring

opening polymerization is possible, or an epoxy functional value. An epoxy functional compound which has a vinyl functional group and an allyl functional group is contained in this category. For example, above-mentioned specific alicyclic epoxide, i.e., vinylcyclohexane monooxide, There are limoneneoxide, limonenedioxide, vinyl norbornene monooxide, allyl glycidyl ether, allyl-glycidyl-ether acrylate, glycidyl acrylate, dicyclopentadiene monooxide, etc.

[0039] An epoxy functional compound to which it was suitable for this invention, and other epoxy functional compounds contained silicon in \*\*s It is with [namely, a HIDOROSHI ratio resultant of an epoxy functional compound which has the above-mentioned carbon-carbon double bond of at least one HIDOROSHI ratio reactivity, and a silicon compound which has \*\* SIH group of at least one HIDOROSHI ratio reactivity]. As such a silicon content epoxy functional compound. That by which epoxy substitution of the silicon

compound is carried out thoroughly (that is, each \*\* SIH group has reacted to such an epoxy functional compound). And there are some (it has at least one unreacted \*\* SIH group to such an epoxy functional compound) by which epoxy substitution of the silicon compound is carried out only at a partial target

[0040] A suitable epoxy functional compound for producing these silicon content epoxy functional compounds contains an epoxy functional compound which has the above carbon-carbon double bonds of at least one HIDOROSHI ratio reactivity. As a suitable silicon compound, there are an annular polysiloxane, tetrahedron-like siloxysilane, linear polysiloxanes also including the above-mentioned silicon compound,

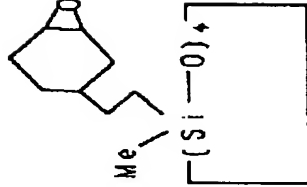
etc. "As an epoxy functional compound of further others, it is based on CRIVELLO and others Composition of "silicon content epoxy resin. There are cationic polymerization" by characteristic determination and optical start, journal OBU polymer science: part A polymer chemistry, and a silicon content epoxy functional compound (for example, a monomer and oligomer) currently indicated by Vol.28,479-503 page (1990)." An epoxy siloxane specified in ZAHIR is also contained.

[0041] Especially a desirable thing A siloxane of a cyclohexane oxide end, a siloxane of a glycidyl end, A linear hydronalium siloxane thoroughly replaced by cyclohexane oxide, An annular hydronalium siloxane thoroughly replaced by cyclohexane oxide, A linear hydronalium siloxane selectively replaced by

cyclohexane oxide, An annular hydronalium siloxane selectively replaced by cyclohexane oxide, They are a hydronalium siloxane of a line thoroughly replaced by glycidyl, an annular hydronalium siloxane thoroughly replaced by glycidyl, a linear hydronalium siloxane selectively replaced by glycidyl, and the annular hydronalium siloxane selectively replaced by glycidyl. As a specific example of a suitable silicon content epoxy functional compound, they are 1,3-bis(3,4-epoxycyclohexyl ethyl)tetramethyl disiloxane (BTMDS) and a formula.

[0042]

[Formula 8]



1,3,5,7-tetramethyl tetrakis (3,4-epoxycyclohexyl ethyl) cyclotetrasiloxane (D'VCHO), the formula which

\*\*\*\*

[Formula 9]





imidazole derivatives, such as 1-(2,6-dichlorobenzoyl)-2-phenylimidazole and 1-(2,4,6-trimethyl benzoyl)-2-phenylimidazole, are also suitable. When a prepolymer is used, organic phosphine can be used as a hardening accelerator and triphenyl phosphine is a suitable example.

[0050] In order to make hardening of mixed material which can harden this invention cause and to acquire the last cured product by this, a HIDOROSHI ration catalyst can be blended. For example, this catalyst makes a HIDOROSHI ration reaction easy, when  $\text{SiH}$  group and a carbon-carbon double bond for it exist, or when suitable for conditions making HIDOROSHI ration start. When ring opening polymerization through an epoxy functional value acts as a hardening mechanism, a HIDOROSHI ration catalyst and effective  $\text{SiH}$  group will act in collaboration so that the catalyst of the epoxy hardening may be carried out, (if both these receive in flat knot and fully exist), being such — an operation — a mode — \*\*\*\*\* — CRIVELLO — \*\* — depending — — — a transition metal — a catalyst — carrying out — having — Leggio — being alternative — ring opening polymerization — and — HIDOROSHI — ration — — Macromol. — Chem. — Macromol-Symp. — 54 — / — 55 — p. — 189 — 198 (1992) — — "New platinum content initiator" for "ring opening polymerization, journal OBU polymer science, part A polymer chemistry, Vol.29, p.1853-1863" by CRIVELLO and others (1991), And it is explained to "new platinum initiator" for "ring opening polymerization, a polymer pre-print, Vol.32, p.338-339" by CRIVELLO and others (1991). Ring opening polymerization can be performed according to explanation of these literature. [0051] As for a HIDOROSHI ration catalyst, when used, it is preferred that quantity offer of the about five to 60 ppm is made based on gross weight of a blend which can be hardened. If sufficient epoxy functionality from which a polymerization arises similarly exists in order that  $\text{SiH}$  group and a HIDOROSHI ration catalyst of quantity may catalyst-ize ring opening polymerization enough, as directed when it exists and, such a polymerization will take place even in absence of a hardening agent. In this point, though it obtains with  $\text{SiH}$  group of quantity, and HIDOROSHI ration catalysts enough and exists in order to catalyst-ize that ring opening polymerization again, as directed, it attracts attention such a hardening agent and that existence of a hardening accelerator is within the limits of this invention in addition arbitrarily.

[0052] a HIDOROSHI ration catalyst — the — a desirable HIDOROSHI ration catalyst containing metal and a complex of a VIII group element, platinum (for example, dichloro(1,2-cyclo-octadiene) platinum (II) marketed from Strom chemical ink (StromChemical, Inc.) masseur CHUSETSU state new BURIPOTO.) [(COD)  $\text{PtCl}_2$ ] — platinum on dibenzo nitril platinum dichloride and carbon is included.

[0053] One suitable sort of such catalysts in respect of reactivity and a price. It is platinum chloride acid ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{andH}_2\text{O}$ ). The platinum content catalysts PCO72 (platinum divinyl complex) and PCO85 marketed from a platinum complex of divinyl tetramethyl disiloxane marketed as PCO75 from the Hals United States (Huls America) and the Hals United States are suitable again. One sort of desirable catalysts are the complexes of platinum chloride acid and a dicyclopentadiene which are indicated by LEIBFRIED '779, BARD', etc.360, for example. [ ] The second desirable catalyst is shown  $\text{PtCl}(\text{COD})_2$ .

[0054] As a HIDOROSHI ration catalyst for a blend which can harden this invention. "Novel by CRIVELLO etc. Platinum-Containing. Initiators. for Ring-Opening Polymerizations" and a catalyst indicated by Journal of PolymerScience:PartA:Polymer Chemistry, Vol.29, and the page 1853-1863 (1991) are suitable again.

[0055] It is preferred for a blend of this invention to be possible. A blend in which such hardening is possible can be manufactured by a suitable method like the usual mixing of an indispensable ingredient. As for the hardening itself, as a general problem, happening thermally is preferred. As one sort of suitable methods, a blend in which the hardening is possible is deaerated under a vacuum, and heating is performed in an inert atmosphere like nitrogen. In a reaction which occurs during hardening of a blend which can be hardened, hydrosilation and epoxy ring opening polymerization are in agreement with the above-mentioned argument. [0056] In the 1st mode, a blend in which the hardening is possible contains an ingredient of an additional reagent containing a hydrosilation catalyst and polyene, a silicon compound, and an epoxy-functional compound and a hardening agent directed out of it which can be used. When a hardening agent exists, a hardening accelerator can be contained similarly. Suitable hardening is performed until output which such reagents were suitably blended and was hardened is acquired.

[0057] In this 1st mode, at least one sort of that polyene and its silicon compound has a hydrosilation reactivity group exceeding 2. The hardening procedure is performed so that hydrosilation of such polyene and a silicon compound may be started, and it provides those bridge construction by it, and starts hydrosilation of the epoxy functional compound and a silicon compound again. The epoxy functional compound has at least one hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond, and the upper hardening is

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

performed so that ring opening polymerization of the epoxy functionality may be caused.

[0058] In the 2nd mode, a blend in which the hardening is possible contains a hardening accelerator in an epoxy functional compound, a hardening agent, and arbitration which have further a silicon compound and at least one hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond in addition to the hydrosilation catalyst. In this case, as for that blend, it is more preferred for polyene to be included or not to contain at all.

[0059] In a separate initial process, the epoxy functional compound and silicon compound react in existence of the shown hydrosilation catalyst as modification about the above-mentioned blend of the second mode. This is a hydrosilation reaction between hydrosilation reactivity carbon-carbon double bonds of a hydrosilation reactivity  $\text{SiH}$  group and an epoxy functional compound of the silicon compound.

[0060] Such hydrosilation can be performed a silicon compound in which a right relative rate was directed, a epoxy-functional compound and an adequate amount, and by mixing an about 5-5000 ppm hydrosilation catalyst preferably. It is heated by temperature by which hydrosilation is started, a reaction condition which is suitable after that is held, and this mixture makes that hydrosilation reaction complete on parenchyma at least.

[0061] A result of this initiation stage is a silicon compound replaced with epoxy as stated above, i.e., a silicon content epoxy functional compound. And a blend with which a hardening procedure is presented and in which that hardening is possible contains a hardening accelerator in a silicon compound replaced with this epoxy, that outside hardening agent, and arbitration.

[0062] Even if that directed separate early process is used in this 2nd mode, or even if it is not used, quantity of that epoxy functional compound, perfect hydrosilation of the silicon compound hydrosilation reactivity  $\text{SiH}$  group — or it comes out enough and a certain thing is preferred so that perfect hydrosilation may be started on parenchyma at least. As a still more desirable mode, the epoxy functional compound is a monoolefin, namely, supplies such one hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond. [0063] Thus, in the case of the epoxy functional compound which is a monoolefin, a ratio of a hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond which contributes by such epoxy functional compound versus hydrosilation reactivity  $\text{SiH}$  group is 1:1 or about 1:1 preferably. Therefore, probably, output acquired from it is a silicon compound or a silicon content epoxy functional compound thoroughly replaced with epoxy on parenchyma completely at least, when a separate early process is used.

[0064] The Synthesis by CRIVELLO etc., Characterization, and and Photoinitiated Cationic Polymerization of Silicon-Containing, In Epoxy Resins", and Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, Vol.28 and the page 479-503 (1990). The epoxy siloxane specified in an above-mentioned silicon content epoxy functional compound and ZAHIR which were indicated is suitable as a silicon compound by which epoxy substitution was carried out in this way thoroughly. Furthermore, these compounds can be manufactured in accordance with a method indicated to ZAHIR(s), such as CRIVELLO.

[0065] When the directed separate early process is used, the hardening is performed so that ring opening polymerization of the epoxy functionality may be provided. In absence of this initial process, it is carried out again so that hydrosilation of that silicon compound and its epoxy functional compound may happen similarly in addition to such ring opening polymerization.

[0066] Furthermore in the 3rd mode, a silicon compound replaced with epoxy is manufactured again as an initial process which can be performed as mentioned above. However, quantity of the carbon-carbon double bond content epoxy functional compound is enough here just because of partial hydrosilation of the silicon compound. Therefore, what is produced from this initial process is the silicon compound by which epoxidation was carried out selectively.

[0067] Therefore, polyene is contained in a blend which can harden this mode. A hydrosilation reactivity  $\text{SiH}$  group which is unreacted in a directed silicon compound which was selectively replaced with epoxy, and remains is perfect, or quantity of such polyene comes out enough and a certain thing is preferred so that perfect hydrosilation may be provided on parenchyma at least.

[0068] It is preferred that it is a monoolefin which supplies such one hydrosilation reactive double bonds as the epoxy functional compound was directed about the second above-mentioned mode, for example. In such a case, set and a silicon compound and its carbon-carbon double bond content epoxy functional compound, When [ a certain ] superfluous as compared with a hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond of the epoxy functional compound, small or it is the quantity which provides a superfluous hydrosilation reactivity  $\text{SiH}$  group.

[0069] In more detail, when the epoxy functional compound is such a monoolefin, a rate of a hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond in the epoxy functional compound versus a hydrosilation reactivity  $\text{SiH}$  group in the silicon compound exceeds 1:1. Therefore, quantity of polyene is the quantity which

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

provides sufficient hydrosilation reactivity carbon-carbon double bond in order to raise at least 1:1 or about 1:1 rate. In a case where a silicon compound selectively replaced, for example with epoxy will be manufactured if it puts in another way. A ratio of the total quantity of the initial epoxy functional compound versus a hydrosilation reactivity \*\* SiH group which contributes with the early silicon compound, and its polyene will be 1:1 or about 1:1.

[0070]About this third mode, quantity of polyene and quantity of an epoxy functional compound follow, and it is in inverse proportion, and is the "quantity" related to a carbon-carbon double bond of HIDOROSHI ration reactivity supplied by such polyene and epoxy functional compound in such a situation. If it states concretely, when using comparatively a lot of epoxy functional compounds for manufacturing a silicon compound by which epoxy substitution was carried out in part, quantity of polyene under blend decreases according to it.

[0071]At least one side of polyene and a silicon compound which are used when manufacturing a silicon compound by which epoxy substitution was carried out in part has more parts of HIDOROSHI ration reactivity than two so that bridge construction may be brought about by HIDOROSHI ration. Hardening can be performed in accordance with a technique suitable for performing HIDOROSHI ration in the second mode.

[0072]An epoxy functional compound can be used in such a quantity that gives sufficient epoxy functional group, although [ main hardening mechanism slack ring opening polymerization is made to perform preferably ] it is enough to maintain ring opening polymerization. Here, depending on a hardening agent and the case, a hardening accelerator can use in a similar manner.

[0073]If sufficient quantity of a HIDOROSHI ration catalyst and a HIDOROSHI ration reactivity SiH group which carry out the catalyst of the polymerization of an epoxy functional group to this hardenability blend exist, existence of such a hardening agent and a hardening accelerator will not be indispensable for this purpose. However, such even case, a hardening accelerator can be included depending on a hardening agent and the case.

[0074]In this strange method of the third mode, in addition to bringing about specified HIDOROSHI ration, hardening is performed so that ring opening polymerization of an epoxy functional group may be brought about. Therefore, two silicon compounds used when manufacturing an epoxy substitution silicon compound in part have many HIDOROSHI ration reactivity parts, therefore such a polymerization brings about bridge construction here.

[0075]In the fourth mode — a hardenability blend — a prepolymer — desirable — a cross-linking prepolymer. In [ including an organic silicon prepolymer and an epoxy functional compound of cross-linking preferably ], and an especially desirable mode, Polyene and a silicon compound are given in a form of a specified cross-linking organosilicon prepolymer which was manufactured by HIDOROSHI ration from resin which changes from such polyene and a silicon compound to such a cross-linking blend. Although it is not a HIDOROSHI ration catalyst, such a prepolymer, an epoxy functional compound, and a thing limited, this hardenability blend containing polyene and a silicon compound of arbitrary additional ingredients, such as the aforementioned hardening agent and a hardening accelerator, and also an addition is made the same with hardening operation.

[0076]The same aforementioned HIDOROSHI ration catalyst is suitable the same also with using it, when manufacturing a prepolymer. When such a catalyst is a platinum catalyst, about 0.0005 — catalyst concentration of 0.05 % of the weight of abbreviation are preferred as platinum at a weight reference of a monomer.

[0077]If a HIDOROSHI ration catalyst used on the occasion of manufacture of that prepolymer of sufficient quantity for a prepolymer of a hardenability blend to harden such a blend is contained about this fourth mode, A constituent which this invention hardened can be obtained without the necessity of adding a HIDOROSHI ration catalyst further. As an exception method, if this hardenability blend is necessary, it can include an additional HIDOROSHI ration catalyst.

[0078]A prepolymer which is indicated by '360 No. and Cowan (COWAN), such as '779 No. of rave freed (LEIBFRIED), '731 No. of REIBUFURIDO, '134 No. of REIBUFURIDO, and the bird (BARD), is one of organic silicon prepolymers of cross-linking suitable for this invention. To a cross-linking prepolymer suitable for this invention again '303 No., such as a bird, U.S. Pat. No. 5,068,303, '048 No. of vernier (BURNIER) U.S. Pat. No. 5,025,048, '735 No. of a vernier, U.S. Pat. No. 5,118,735, and U.S. Serial Number 593,161 (October 5, 1990 application). There is a prepolymer which is indicated by 593,168 (October 5, 1990 application), 685,360 (April 15, 1991 application), and 764,746 (September 24, 1991 application).

[0079]Organic silicon prepolymer of desirable cross-linking :

[0080](a) at least 1 sort of polyene; which has a carbon-carbon double bond of HIDOROSHI ration reactivity of at least two pieces — and

[0081](b) At least one sort of silicon compounds which are chosen from a group which comprises the cyclic polysiloxanes, regular tetrahedron siloxysilane, and linear polysiloxane which have \*\* SiH group of HIDOROSHI ration reactivity of at least two pieces and which comprise 1 member at least;

[0082]It changes by \*\*\*\*\* and at least two one side of at least one sort of, its polyene, and at least one sort of silicon compounds has many parts of HIDOROSHI ration reactivity. As for at least one sort of silicon compounds, it is still more preferred to have three pieces or four \*\* SiH groups or more of HIDOROSHI ration reactivity.

[0083]Polyene and a silicon compound suitable for such a prepolymer are written in this specification.

[0084]A cross-linking organosilicon prepolymer as which a cross-linking prepolymer of this invention was specified. Namely, when it is a prepolymer containing at least one sort of polyenes, one sort, or two sorts or more of cyclic polysiloxanes, regular tetrahedron siloxysilane, and/or linear polysiloxane which were discussed in detail with the above, As for a ratio to a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group which the at least one-sort silicon compound of all the HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bonds which at least one sort of polyenes contribute contributes, it is preferred that it is in the range of 0.5:1, about 0.1:1 to 1.5:1, or about 1.5:1. As for this ratio, it is more preferred that it is in the range of 0.5:1, about 0.5:1 to 1.2-1, or about 1.2:1. As for this ratio, it is still more preferred that it is in the range of 0.8:1, about 0.8:1 to 1.2:1, or about 1.2:1. As for this ratio, it is most preferred that it is 1:1 or about 1:1.

[0085]When a cross-linking organosilicon prepolymer of this invention is described further, to such a prepolymer Polyene, A line poly (organic hydronalium siloxane) prepolymer of cross-linking which comprises line poly (organic hydronalium siloxane) which has \*\* SiH group of HIDOROSHI ration reactivity made to react to polycyclic polyene preferably is included. There are some which are discussed on these specifications in suitable polyene like polycyclic polyene.

[0086]You carry out a deer and are made for such a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group to be preferred, and to react to polyene 30 to 60% most preferably at least 30% still more preferably 5 to 90% in these cross-linking line poly (organic hydronalium siloxane) prepolymers. Suitable line poly (organic hydronalium siloxane) for these prepolymers is discussed by this specification, and a thing of said general formula and said typical both of line poly (organic siloxane) can apply it.

[0087]Although a cross-linking prepolymer of this invention is not limited, '779 No. of REIBUFURIDO, '731 No. of REIBUFURIDO, '360 No., such as '134 No. of REIBUFURIDO, and a bird, It can manufacture using an aforementioned technique and an ingredient including a process process and a catalyst which are indicated to U.S. Serial Number 593,161, 593,168, and 685,360 again to '303 No., such as a bird, '048 No. of a vernier, '735 No. of a vernier, and Cowan. A formation reaction of a prepolymer can be thermally promoted by addition of a HIDOROSHI ration catalyst or a radical formation agent, for example, peroxide, and an azo compound.

[0088]One method of manufacturing the aforementioned cross-linking organosilicon prepolymer as a cross-linking prepolymer of this invention is a method of bringing a mixture obtained by only mixing an ingredient including an ingredient, i.e., polyene, a silicon compound, and a HIDOROSHI ration catalyst at a rate of a right relative ratio to threshold reaction temperature. Proper temperature conditions are maintained in order to advance to the degree of conclusion required to obtain after that a prepolymer considered as a request in a reaction.

[0089]They are conditions required to obtain a prepolymer within a definition, i.e., a meaning referred to as not hardening more than a gel point until the gel point although a part of prepolymer is hardened, by which a reaction condition used is defined in this specification about this. For example, a mixture of necessary components is held in about 30-80 \*\* for several hours, and when made to react the 5 to 80% of comparatively preferably required [ \*\* SiH group of effective HIDOROSHI ration reactivity ] subsequently, it is interrupted, effective HIDOROSHI ration reactant \*\* SiH group in which this polymerization is still more preferred — 30 to 65%, most preferably, it is carried out so that 30 to 50% may be made to react.

[0090]Manufacture of a specified prepolymer can be performed as two step-by-step procedures. In such a case, polyene used when a prepolymer is manufactured eventually is manufactured like the prepolymer itself first. About this, such polyene is obtained, when polyene about which it argues on a HIDOROSHI ration catalyst, a silicon compound, and initial polyene — book specifications heats a mixture of — which is suitable as such initial polyene and performs a HIDOROSHI ration reaction. This polyene can be clearly manufactured by a method indicated to '134 No. of REIBUFURIDO, and '809 No. of REIBUFURIDO.

[0091]A ratio of material polyene (initial polyene) used for this preparation of polyene, and a silicon

compound, A HIDOROSHI ration (hydrosilation) reactivity carbon-carbon double bond which can participate in a reaction, it is made for a ratio of a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group of, i.e., a HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond of material polyene, made into a rate which exists in excessive amount to a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group, and a silicon compound to become in between [about 2:1 to about 10:1]. An excessive amount of material polyenes which remain while it has been unreacted after this reaction are removed by suitable arbitrary methods like removal method -, for example, distillation - in a vacuum, used commonly.

[0092]In generation polyene, the total of a HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond originating in material polyene, and a rate of a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group of silicon compound origin. Preferably, it is at least 1.8:1 or at least about 1.8:1, and is larger than 1.8:1 or about 1.8:1 more preferably than: ; which it is larger than 1.8:1 or about 1.8:1, and is 2.2:1 or about 2.2:1 or less still more preferably - most preferably, it is larger than 1.8:1 or about 1.8:1, and is 2.0:1 or about 2.0:1 or less. In generation of this generation polyene, a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group of silicon compound origin reacts to a HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond which originates like material polyene thoroughly substantially completely at least in this case, - "means at least that \*\* SiH group beyond about 90% or it reacted thoroughly substantially.

[0093]About a HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond originating in material polyene, what has not reacted to \*\* SiH group mentioned above thoroughly in this way can be further used for HIDOROSHI ration. Therefore, generation polyene is provided with at least two HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bonds. Therefore, this generation polyene can be used for preparation of a prepolymer for a hardenability blend (curable blend) of this invention which was shown, for example in the fourth above-mentioned mode and containing a prepolymer. It can be used as polyene for a hardenability blend of this invention which showed this generation polyene to the second and third modes for a start [above-mentioned] in a similar manner, for example and which does not use a prepolymer. Although it participates in generation of such polyenes, \*\* SiH group is a part of material polyene which reacted among HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bonds which did not react - and, in the second process of the two-step process mentioned above, the - HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond which has become a part of polyene after an obtained reaction can react to a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group of an added silicon compound. This second process is preparation of a prepolymer which can construct a bridge, and as mentioned above using such generation polyene and an additional silicon compound, it can be performed in accordance with a preparing method of an ORGANO silicon prepolymer which can construct a bridge.

[0094]The total of a HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond which originates in generation polyene in such a two-step prepolymer, A rate of a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group of additional silicon compound origin is the same as a rate preferably mentioned above about preparation of an ORGANO silicon prepolymer which can construct a bridge. Namely, preferably, from 0.1:1 or about 0.1:1, are a range to 1.5:1 or about 1.5:1, and more preferably, it is a range to 0.5:1 or about 0.5:1 to 1.2:1, or about 1.2:1, and is a range to 0.8:1 or about 0.8:1 to 1.2:1, or about 1.2:1 still more preferably -; - it is 1:1 or about 1:1 most preferably. A HIDOROSHI ration catalyst and polycyclic polyene are mixed, heat is applied, and a composite is made to specifically form about manufacture of a line poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer which can construct a bridge for this invention, so that it may state in this specification. Next, this composite and poly (ORGANO hydronalium siloxane) are mixed, and as well as a case of an ORGANO silicon prepolymer mentioned above in order to obtain a prepolymer of a wish, a suitable reaction condition is applied.

[0095]As a reaction mixture was specifically mentioned above about preparation of: ORGANO silicon cross-linking prepolymer heated from about 40 ° to 80 °, several hours are maintained, and reaction temperature stops a reaction, when only a rate of a wish of an available HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group reacts. In the case of this poly (ORGANO hydro-sil oxane) prepolymer, the percentage of a wish is 5% to 90% of \*\* SiH groups preferably. Still more preferably, polymerization is performed so that 30 to 60% of such an available HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group may react. Although argument stated to immediately the next is related with suitable polycyclic polyene for obtaining a poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer of a wish by the reaction under a low temperature which was mentioned above, Such argument is provided according to this time and the deepest understanding about this problem. This argument is not for restricting the range of this invention.

[0096]Especially, even if a rate over a HIDOROSHI ration reactivity \*\* SiH group of a HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond is a case of being suitable for obtaining polyene over which the

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

bridge was constructed, a poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer of a wish - preferably, in order to be able to flow and to obtain a thermosetting poly (ORGANO hydronalium siloxane) prepolymer by the reaction under such a low temperature, ; which needs suitable polycyclic polyene and which is considered - suitable polycyclic polyene means chemically what has a reactant high combination rather than other combination in a distinguishable HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, i.e., HIDOROSHI ration. A dicyclopentadiene, cyclopentadiene oligomer like a cyclopentadiene trimer, and a methyldicyclopentadiene are contained in such polycyclic polyenes, for example.

[0097]Hardening of the fourth mode can be carried out according to conditions same with having been used for the first mode ; this ingredient which can also include ingredients other than an ingredient indicated until now in this invention - a thermosetting blend of this invention - and/or, when adopting a prepolymer, according to character of an ingredient and a prepolymer, it is provided for preparation of this prepolymer. About an ingredient of such addition, although those specific ingredients are indicated concretely, they should not restrict this invention, and please understand that some may be suitable also of an ingredient which is not indicated concretely. For example, U.S. patent application A substance specified as No. 764,746 as it is second at least one silicon compound is such a suitable addition ingredient. This ingredient attracts attention especially as what can be used for preparation of a prepolymer as a thing with which a hardenability blend of this invention can be provided as raw material. As another addition ingredient, it is a U.S. patent application. Fire retardant which was indicated to No. 593,168 and No. 764,829 is contained. U.S. patent application submitted as another ingredient on February 21, 1992 A reaction velocity regulation ingredient which was indicated to No. 893,610 is contained. furthermore -; which can include carbon (graphite), quartz, the aramid (aramid), and other polymer fibers in a thermosetting blend of this invention as another ingredient - a substance of these, it is the matrix material which was excellent since it got wet very good by a fluid prepolymer of this invention, ; for which textiles can use a thing of molds, such as nonwoven nature, one way, \*\*\*\* (woven), and fibrous (fabric), - suitable textiles and prepreg contain what is indicated to BARD360.

[0098]An additive can also be easily included so that it may be a bulking agent and paints. A vermiculite, mica, wollastonite (wollastonite), calcium carbonate, sand, silica, haze-like silica, fusion silica, a ceramic bead, hollow glass, a glass bulb, a glass bead, crushed glass, scrap glass, and other inorganic fillers are the examples of a bulking agent which can be included ; on which the bulking agent can function as a reinforcing agent or a bulking agent, and an extender for reducing cost of a molded product, especially a glass bulb are useful for preparation of a composite material (composite) of low density. A bulking agent can also be used for other purposes still like viscous ornamentation. A bulking agent can be included to about 15% of weight of a hardenability blend of this invention, and when glass fiber is used, it can be included to a higher rate, i.e., about 95%.

[0099]Stabilizer (anti-oxidant) is useful although the preservation stability of a prepolymer under hardenability blend of this invention and temperature oxidation stability in the last cured product are held. as an example - bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl)-(the [3,5-di-] 3-butyl-4-hydroxybenzyl) butylpropane diolate (as Tinuvin <sup>TM</sup>144 - a tiba -\*\*\*\*\* corporation). Available from Hawthorne and NY or, the [octadecyl 3,5-di-] - 3-butyl-4-hydroxyhydronalium cinnamate (as octadecyl 3-(the [3,5-di-] 3-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate). \*\*\*\*\* (as Nautgard<sup>TM</sup>765). That it is available from uni-royal chemical corporation, Middlebury, and CT, and a screw (1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl) sebacate (as Tinuvin <sup>TM</sup>765). Combination [being available] is mentioned from Tiba -\*\*\*\*\* Corporation. Generally stabilizer uses about 0.5 to about 3.0% of quantity of weight of a prepolymer of a hardenability blend.

[0100]In order to raise intensity, one or two or more elastomers can also be added. A hydrocarbon elastomer whose molecular weight is smaller than 100,000, and a low-molecular-weight SHIROKISAN elastomer are preferred. In an example of a hydrocarbon elastomer, it is low-molecular-weight ethylene-propylene-diene. Terpolymer, Low-molecular-weight isobutylene isoprene rubber, low-molecular-weight polyisoprene hydrogenated selectively or crude rubber and low molecular weight polybutadiene hydrogenated selectively, or styrene butadiene A copolymer is contained. The polydimethyl / diphenyl siloxane which has low-molecular-weight vinyl or a SiH end for an example of SHIROKISANGOMU A copolymer is contained. Ethylene-propylene-ethylidene NORBORUNEMPORIMA which has a molecular weight of a low-molecular-weight ethylene-propylene-dicyclopentadiene and the molecular weights 5500-7000 is preferred. Trilene65 elastomer (available from uni-Royal Chemical Corporation) is the most preferred. One kind or two or more kinds of elastomers are weight references, and it is also possible to usually use an elastomer of a high level more depending on the; case of the whole quantity of a constituent

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14



which is 5-10% most preferably 3 to 12% 0.5 to 20%. Generally, it is a U.S. patent application. An elastomer which was indicated to No. 593,161 and No. 685,360 can be used. Cyanate ester resin is employable as a mixed ingredient about the second mode that a hardenability blend of this invention mentioned above especially.

[0101]About the third mode mentioned above, the epoxy functionality can provide an adhesive property improved to an existing substrate, textiles, and a filler which are known conventionally. Such epoxy functionality can improve the conformity of an ingredient (thermoplastics, a nonresponsive thing like an elastomer and various thermosetting resin, a reactant thing like reactant oligomer) of a blend, and an organic-functions-ized elastomer contained. When such different thermosetting resin is included, HIDOROSHI ratio and a hardening mechanism of this resin may be simultaneously produced in a curing process. An interaction or a reaction of such other heat-curing resin and epoxy functionality can contribute to an improvement of conformity.

[0102]If a relative rate and various types of an ingredient which are used for manufacture of a hardenability constituent of this invention and a hardenability constituent are generally described, it can set according to various factors, without a person skilled in the art conducting an excessive experiment. As an unrestrictive thing, the conformity (does it react mutually or not?) of each ingredient, and when they react, a stoichiometry of a reaction to produce is included in such a factor, and there is the characteristic which a hardenability blend and hardenability output are expected in another factor to; pan at it. One group of a ratio which should be taken into consideration about this point. In manufacture of a constituent of this invention, all the HIDOROSHI ratio reactivity carbon-carbon double bonds, Irrespective of whether it contributed to manufacture of a prepolymer, or it contributed to the last hardenability output, it is a rate with all the HIDOROSHI ratio reactivity  $\text{SiH}$  groups which originate in all the supply sources (namely, polyene, a silicon compound, and an epoxy functional compound) ultimately. A range of this rate is 0.1:1 or about 0.1:1 thru/or 1.5:1, or about 1.5:1 preferably. A range of this rate is 0.5:1 or about 0.5:1 thru/or 1.2:1, or about 1.2:1 more preferably, and a range of this rate is 0.8:1 or about 0.8:1 thru/or 1.2:1, or about 1.2:1 still more preferably. This range is 1:1 or about 1:1 most preferably.

[0103]As [ use / when using a hardening agent / that quantity given / regularly / at this point, / in art of an epoxy compound in which they are used ] Quantity of a hardening agent to be used seems to give a functional group of an about 0.7-1.5-Eq hardening agent to one weight per epoxy equivalent preferably.

[0104]Quantity of amine to be used seems to, give 0.75-1.25 Eq [ per weight per epoxy equivalent ] amine hydrogen preferably about an amine curing agent more particularly. A suitable quantity of a hardening agent seems to give a 0.4-1.1 Eq [ per weight per epoxy equivalent ] anhydride group in the case of a polycarboxylic anhydride.

[0105]Since the activity (especially hardening activity) of a hardening agent is increased, a hardening accelerator is used. Especially, as a suitable function, in order to raise an intervention of a hardening agent in ring opening polymerization of an epoxy organic-functions compound, a hardening accelerator is used. A hardening accelerator is used on the basis of weight of all the ingredients under blend at a rate of 0.1%, about 0.1% - 6%, or about 6%, therefore an accelerator is usually preferably used for it with a catalyst amount.

[0106]When using a prepolymer, such a prepolymer and an epoxy organic-functions compound can be used at any relative rate that a hardening constituent of this invention is obtained. Preferably, such a prepolymer and an epoxy organic-functions compound are used at one which they can mix of a relative rate.

[0107]At this point, much similarity of chemical structure is factors which affect the miscibility of an ingredient, and an immiscible factor decreases more, so that chemical structure of such an ingredient approaches at this point, when restricting quantity of an epoxy organic-functions compound which can be used together with a prepolymer. Therefore, when an epoxy organic-functions compound is a silicon content epoxy organic-functions compound, similarity to that of a cross-linking ORGANO silicon prepolymer of this invention of the chemical structure reduces such a mixture problem.

[0108]When a silicon substituent of a silicon content epoxy organic-functions compound is given by line, annular polysiloxane, and/or a tetrahedron siloxane, mixing is especially easy without being contradictory to the above-mentioned, and a cross-linking prepolymer  $\text{SiH}$  and is derived from a line and/or an annular polysiloxane. In such a case, especially both things that especially chemical structure derived from both siloxane functional approaches abolish immiscibility as a factor which restricts a relative amount of an epoxy organic-functions compound which can be used, and a prepolymer.

[0109]Therefore, a silicon content epoxy functional compound (as especially mentioned above) When the silicon substituent is given by line and/or an annular polysiloxane, A cross-linking prepolymer is applicable

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

to a blend, in order to obtain the characteristic of a request of output which it  $\text{SiH}$ , and was hardenability-blended and/or was hardened about being derived from a line and/or an annular polysiloxane at any relative rate of an epoxy organic-functions compound and a cross-linking compound. For example, on the basis of gross weight of an epoxy organic-functions compound / prepolymer, an epoxy organic-functions compound is constituted by either 1% - 99%, and a prepolymer is similarly constituted by either 1% - 99%. However, quantity of an usable epoxy organic-functions compound [ as opposed to a prepolymer about epoxy organic-functions compounds other than a silicon content epoxy organic-functions compound examined above ] has a common case where it is restricted by limited miscibility between these two ingredients. This limited miscibility is brought about from a difference in chemical structure between an epoxy organic-functions compound and a prepolymer. Therefore, when a superfluous epoxy organic-functions compound is used, perfect mixing cannot be performed but an epoxy functional compound and a prepolymer are divided into a layer.

[0110]In consideration of this factor, such an epoxy organic-functions compound is preferably restricted to quantity of 5%, about 5% - 30%, or about 30% of within the limits on the basis of the whole quantity of an epoxy organic-functions compound / prepolymer. The range is 10%, about 10% - 20%, or about 20% more preferably.

[0111]About structure of output which happens during hardening and which is acquired by a reaction, and identification of the ingredient, the following examination (especially -- the activity of an epoxy organic-functions compound, a hardening agent, and a hardening accelerator.) arrangement of an epoxy organic-functions compound in structure of output, and a hardening agent, composition of a relation with which much polymer became entangled, and a presentation of such polymer -- being related -- it gives according to a place where these matters are most understood in the present. This examination does not tend to limit the range of this invention.

[0112]Hardening under existence of a HIDOROSHI ratio (hydrosilation) catalyst brings about HIDOROSHI ratio of a carbon-carbon double bond and  $\text{SiH}$  group which can be used. For example, when polyene and a silicon compound or polyene, and a partial epoxy substitution silicon compound are contained in a starting material (for example, as being the first and the third embodiment which were mentioned above), a reaction may advance thoroughly to polymer which constructed the bridge (when [ sufficient ] time continuation is carried out). When it is a cross-linking prepolymer (for example, as being the fourth embodiment mentioned above) which it  $\text{SiH}$  and it uses, it is still the unreacted carbon-carbon double bond and  $\text{SiH}$  group which still receive HIDOROSHI ratio, and a result is changing into polymer over which a prepolymer constructed the bridge further.

[0113]Between hardening, a HIDOROSHI ratio catalyst and  $\text{SiH}$  group given with a silicon compound, a cross-linking prepolymer, and/or polymer which constructed the bridge, Become together, and both sides of  $\text{SiH}$  group and a HIDOROSHI ratio catalyst fully exist for this purpose as mentioned above. When there is epoxy functionality which is sufficient for supporting such a polymerization similarly, a catalyst system which carries out the catalyst of another reaction (namely, ring opening polymerization of an epoxy functional compound) further is provided. When a hardening accelerator exists by hardening agents enough in spite of sufficient existence of a shown catalyst, and a case, such ring opening polymerization still happens.

[0114]thus, between hardening distance (the first and the third -- and it being related like and the fourth operative condition) When HIDOROSHI ratio and ring opening polymerization happen simultaneously as inquired in a top therefore, an obtained hardening constituent becomes entangled eternally and constitutes clearly at least two kinds of polymer (namely, crosslinked polymer and ring-opening-polymerization output). It is thought that it depends for the characteristic of a cured product on the feature that a blend ingredient is still more nearly constant.

[0115]For example, although an epoxy organic-functions compound is ring-opening-polymerization nature further, when it is not crosslinked polymer (or ingredient of which it is prepared) and reactivity to form, either, a covalent bond does not form it between such an epoxy organic-functions compound and polymer. Therefore, it seems that the cured product acquired can become a mutual penetration polymer network (that is, it is only that two or more polymer is entangled eternally, and combination is not carried out). An epoxy organic-functions compound, for example 3, the 4-epoxycyclohexylmethyl 3, 4-epoxycyclohexylcarboxylate, A bis(3,4-epoxycyclohexyl)horse mackerel peat, tetraglycidyl ether methylenedianiline, Glycidyl ether of bisphenol A, A 1,3-bis(3,4-epoxycyclohexyl ethyl)tetra MECHIRJUSU siloxane (BTMDs) and 1,3,5,7-tetramethyl tetrakis (3,4-epoxycyclohexyl ethyl) cyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>VC<sub>4</sub>). Or it seems that a result at a time of being any one sort of glycidyl ether phenol and the

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

copolymer of DCPD or two sorts or more is such.

[0116]An epoxy organic-functions compound However, a HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond more than a kind. It seems that hardening brings about a reaction of it and  $\text{SiH}$  functionality, and a reaction of such  $\text{SiH}$  functionality and a polyene carbon-carbon double bond when given by (it is for example, like [ at the time of using vinylcyclohexene monoxide and limoneneoxide ). Ring opening polymerization mentioned above during hardening also happens, and output. Therefore, it is characterized also by a covalent bond between crosslinked polymer it is not only characterized by two or more polymer which was mentioned above, and which became entangled externally, but derived from polymer, a cross-linking prepolymer and/or polyene, and a silicon compound which bring about ring opening polymerization. [0117]End structure of a constituent and the other characteristics which were hardened, I can think that it is influenced also by a factor — whether an addition ingredient exists in a hardenability compound (to for example, everything but polyene, a silicon compound, a prepolymer, and an epoxy functional compound), and whether a specific combination like still such an addition ingredient throat is used. For example, existence of a hardening agent between ring opening polymerization mentioned above will have influence clearly, without what kind of (depending for example, without what kind of hardening agent being used and whether a hardening accelerator also existing) polymerization taking place.

[0118]I can think that only homopolymerization which generates polyether of an epoxy functional compound happens between the polymerization when an addition ingredient (for example, hardening agent) in which an epoxy functional compound and a polymerization are possible not existing between the ring opening polymerization, speaking concretely, although ring opening polymerization has happened however. In that case, it seems to exist two organization polymer (interwoven polymer), i.e., crosslinked polymer, and polyether in a hardened constituent further, if polyene exists similarly.

[0119]If it says strictly when an epoxy functional compound beyond two or it is used with a natural thing therefore, I can think that ring opening polymerization of an epoxy functional compound also produces this covalent bond between polymer not homopolymerization but when an epoxy functional compound also has at least one HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond, as mentioned above on the other hand.

[0120]As mentioned above, it is an ingredient considered that a hardening agent affects structure of a constituent hardened when it existed. Whether it has such [ actually ] influence what kind of thing the influence is, in a relation with an epoxy functional compound, if a hardening accelerator affects this reactivity again depending on the reactivity of that hardening agent in a polymerization, it seems to be dependent on whether a hardening accelerator exists.

[0121]For example, it seems that two or more polymerizations take place simultaneously when a hardening agent used (namely, — comparing with an epoxy functional compound) has only reactivity which is a fixed grade. For example, it seems that both an epoxy resin homopolymer and a copolymer of an epoxy resin and a hardening agent are obtained. Therefore, probably, in a hardened constituent, three organization polymer, i.e., polymer which constructed the bridge, a homopolymer of those, and its copolymer exist clearly.

[0122]It seems that this is applied when a hardening agent used with an epoxy resin is a polycarboxylic anhydride. Clearly, an epoxy resin is homopolymerized, generates polyether, and copolymerization of it is carried out to a polycarboxylic anhydride, and it generates polyester.

[0123]However, about a reactant low hardening agent, comparatively. A degree to which homopolymerization happens by it decreases, and a degree to which copolymerization happens increases corresponding to it so that it may be possible to heighten capability of a hardening agent for keeping to ring opening polymerization (comparing with an epoxy resin) with a hardening accelerator which exists additionally. When a hardening accelerator fully has such an effect, even a result which homopolymerization is eliminated by the existence or is eliminated substantially at least is produced, and it is thought that copolymerization becomes superior. If it stands on a premise that copolymerization expected to happen actually happens, in hardened output, polyether formed clearly will not exist but only two organization polymer will exist.

[0124]Such a polycarboxylic anhydride is a hardening agent, and this is considered to be applied when an accelerator is used. Polyester generates as a result of ring opening polymerization, and it is eliminated, or polyether is substantially eliminated, even if small.

[0125]So that a hardening agent is equal to an epoxy resin clearly in the ring opening polymerization in itself However, when reactivity is high enough, There is no required skill which does not need to restrict what is considered for any hardening accelerator to be also homopolymerization to which an epoxy resin is equal, or is barred, and a cured product which has two organization polymer clearly by it is acquired. This is

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14

applied when using an amine curing agent. Clearly, polyamine / polyol copolymerization output will be acquired and polyether homopolymerization output will be eliminated by the use.

[0126]A constituent of this invention fits a use of electrical parts, such as a composite material, adhesives, an inclusion agent,  $\text{SiH}$  material, and coating, for example. Especially the constituent is useful to manufacture of a prepreg and a layered product which are used for a molding material for a printed-circuit board, a GUROBU top inclusion agent (glob top encapsulants), and enclosure shaping, etc.

[0127]In order to manufacture a prepreg and a layered product using a constituent of this invention, a process currently indicated by '360 (the U.S. application No. 593,168, the U.S. application No. 764,829, September 24, 1991 application besides BARD) can be used.

[0128]When manufacturing a prepreg using a hardenability compound of this invention, using a prepolymer as a starting material, a suitable process. It includes fabricating a prepreg by impregnating a fiber reinforced (for example, glass fiber) in a hardenability compound, or pouring a hardenability compound into such reinforcement. Subsequently, reinforcement processed by making it desirable in this way are hardened until a compound of this invention becomes a solid substantially and adhesiveness is lost substantially still more desirable at least. However, although obtained by doing in this way, a prepreg which is not non cohesiveness is also within the limits of this invention.

[0129]When manufacturing such a prepreg, hardenability compounds of this invention are polyene and a silicon compound (instead of a prepolymer manufactured from them as mentioned above). Or when using it in addition to it, this compound is hardened selectively at first and obtains a constituent of a fluid (preferably adhesiveness), a semisolid, or a solid by it. With reinforcement, this constituent is carried out in this way, and is used. Manufacture of a prepreg is performed according to an above-mentioned process at other points.

[0130]In a suitable process for obtaining a layered product, each board of a prepreg is accumulated and, subsequently it is laminated under heating and application of pressure with the hydraulic press. Further hardening of a compound of this invention is performed by this processing.

[0131]Although the following examples explain this invention, this aims at illustration and does not limit the range of this invention. When not making reference in particular, all of percentage, a part, etc. are based on weight.

[0132]

[Example]Experimental method

Manufacture of the prepolymer in which a crosslinking bond is possible

The prepolymer used in Example 1-20 and 23-45 was manufactured by the following methods.

[0133]600 g (1.0-mol  $\text{SiH}$ ) MHCS, 20 ml of toluene, and PC072 platinum catalyst (Huls America) of 119microl (7.5 ppm platinum) was put into the 500-ml 3-poem round bottom flask attached by the capacitor and the fall funnel, and the inside was warmed at 70  $^{\circ}\text{C}$ . The mixture which turns into this warmed mixture from PC072 platinum catalyst of 66-g DCPD (1.0-mol C=C) and 131microl (7.5 ppm platinum) is dropped with a fall funnel, and by that cause, The ratio of the HIDOROSHI ration reactivity  $\text{SiH}$  group to the HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond provided by DCPD provided by MHCS was set to 1:1, and temperature was maintained from 85  $^{\circ}\text{C}$  to 90  $^{\circ}\text{C}$  during addition of DCPD catalyst mixture according to the speed of addition.

[0134]Temperature is maintained at 70  $^{\circ}\text{C}$  after completing addition of a DCPD catalyst mixture for 1 hour.

Then, it cooled to the room temperature.

After such cooling, although a 6.63-g antioxidant constituent was added into this mixture, this antioxidant consisted of a toluene solution which contains 1 w/w Naugard (brand name) 76 [ 5/7/Tinuvin (brand name) 765 at 38 % of the weight.

[0135]Although the prepolymer used in Examples 21 and 22 was manufactured in accordance with the above-mentioned method, it differed in that replaced with said ratio 1:1, set the weight ratio of  $\text{SiH}$  group to 1:1 using 50.0 g (0.83-mol  $\text{SiH}$ ) MHCS and 50.0 g (0.76-mol C=C) DCPD, and  $\text{SiH}$  provided abundant prepolymers. That is, the molecular proportion of the olefin to  $\text{SiH}$  was adjusted so that the HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond provided by the oxidation limonene of Example 21 and the 1 vinyl-ether cyclohexene of Example 22 might be compensated. the HIDOROSHI ration reactivity carbon-carbon double bond provided by the epoxy functional compound of these each made all the olefins /  $\text{SiH}$  ratio increase to 1:1 in both examples

[0136]Manufacture of 1,3-bis(3,4-epoxycyclohexyl ethyl)tetramethyl disiloxane (BTMDS)

A 66.0-g 1 vinyl-ether cyclohexene (VCHO, 0.53 mol) and 20 mg of tris(triphenyl phosphine)

rhodiumchloride were put into the 250-ml 3-poem round bottom flask attached by the capacitor and the

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go...) 2008/08/14



fall funnel. And a flask is warmed at 80 °. Then — 33.6 g of 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane (0.25 mol) is dropped with a fall funnel —, according to dropping speed, temperature was maintained at 80 ° during this dropping.

The reaction mixture was maintained at 40 ° after the completion of dropping of 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane for 2 hours using the oil bath, and it cooled to the room temperature. In order to remove superfluous VCHO, the KUGERUROA (Kugelrohr) device was used and distillation under reduced pressure of this reaction mixture was carried out under the vacuum of 1 mm Hg in 60 °. The output BTMDS (91.0 g, 95%) was collected.

[0137] Manufacture of 1,3,5,7-tetramethyl tetrakis (3,4-epoxycyclohexyl ethyl) cyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>VCHO<sub>4</sub>)  
16.0-g 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>, 0.067 mol) solution in 100-ml toluene, it put into a capacitor, a calcium hydroxide content Dean-Stark trap, a dry tube, and the 3-poem round bottom flask attached to the fall funnel. This solution was flowed back for 1.5 hours, and it cooled at 30 °. First, the 41.0-g 1 vinyl-ether cyclohexene (VCHO, 0.33 mol), next PC072 platina catalyst (Huls America) of 200microl (30 ppm platina) were added by the syringe. When reaction temperature was maintained at 60 ° or less using an external ice-cooling bus and temperature fell to; room temperature, the reaction mixture was warmed at 40 ° for 1.5 hours using the oil bath. In order to remove superfluous VCHO, the KUGERUROA device was used and distillation under reduced pressure of this reaction mixture was carried out under the vacuum of 1 mmHg in 80 °. Output D<sub>4</sub>VCHO<sub>4</sub> (47.1 g, 96%) was collected.

[0138] Manufacture of the HIDOROSHI ratio output (PS123.5-VHCO) of PS123.5 methylhydronalium dimethylsiloxane copolymer and a 1 vinyl-ether cyclohexene

The 45.9-g methylhydronalium dimethylsiloxane copolymer (PS123.5) in 20-ml toluene and 0.012 g of tris (triphenyl phosphine) rhodiumchloride were put into the 500-ml 3-poem round bottom flask attached by the capacitor and the fall funnel. After a 15.0-g 1 vinyl-ether cyclohexene (VHCO) was dropped with the fall funnel, this solution was warmed at 70 °. This solution was maintained at 70 ° after the completion of dropping of VHCO for 2 hours, and ROTOBAPPU (rotovap) removed the solvent in the end of the time. Next, in order to remove superfluous VCHO, the KUGERUROA device was used and distillation under reduced pressure of this reaction mixture was carried out under the vacuum of 1 mm Hg in 50 °. Output PS123.5-VHCO(s) (56.7 g, 93%) were collected.

[0139] Manufacture of the HIDOROSHI ratio output (PS129.5-VHCO) of PS129.5 MECHIRUHIDORO

phenylmethyl siloxane copolymer and a 1 vinyl-ether cyclohexene  
The 50.0-g MECHIRUHIDORO phenylmethyl siloxane copolymer (PS129.5) in 20-ml toluene, and 0.022 g of tris(triphenyl phosphine) rhodiumchloride, it put into the 3-poem 500-ml round bottom flask attached to the capacitor and the fall funnel. After a 34.6-g 1 vinyl-ether cyclohexene (VHCO) was dropped with the fall funnel, this solution was warmed at 80 °. This solution is maintained at 85 to 90 ° after the completion of dropping of VHCO for 2 hours.

Then, ROTOBAPPU (rotovap) removed the solvent.

Next, in order to remove superfluous VCHO, the KUGERUROA device was used and distillation under reduced pressure of this reaction mixture was carried out under the vacuum of 1 mm Hg in 50 °. Output PS129.5-VHCO(s) (43.8 g, 36.5%) were collected.

[0140] Manufacture of the stiffened constituent

. Are related with the prepolymer in which a crosslinking bond is possible, an epoxy functional compound, and a specific example, the hardening agent indicated below is also related with other specific examples — it is made to harden simply using the catalyst which also mixed both additional hardening accelerators to the pan, formed the blend, was dependent on; example, shifted, and added that additional catalyst to this blend, or remains into the above-mentioned prepolymer — it lent. The top slot of the steel molds with which Teflon processing of 5" x 5" x 1/8" was carried out was filled with these blends, and air was removed from this blend by placing under an aspirator vacuum in oven. Under the hardening cycle specified in the following example, this mold was warmed and stiffened in oven.

[0141] Measurement of the characteristic

The dynamic modulus was measured about the data with which below is provided with the rheometry dynamic spectrometer model 7700 (REOMETO Rix Corp., pith KATAEL, NJ). Sweep (sweep) of temperature was carried out in the fixed frequency of ten radians per second.

[0142] Temperature weight curve analysis was carried out by a part for 20 ° with the E. I. du Pont de Nemours thermometric analysis machine (an E.I. du Pont de Nemours DONEMURU and company company, Wilmington, DE).

[0143] Temperature dynamics analysis and a temperature extension coefficient were measured using 100-mg loading and the extension probe for 10 ° using the E. I. du Pont de Nemours temperature dynamics analysis machine.

[0144] the following Examples 1-22 are related with manufacture of the hardening constituent from the prepolymer in which a crosslinking bond is possible, and an epoxy functional compound, without using a hardening agent or a hardening accelerator —; — being related with these each example — a hardening cycle — 170 ° and 1 hour-250 — they were dynamic and 4 hours. About Example 10, during the blend, PC072 additional catalyst was added and such a catalyst was not added in Example 1-9 of; remainder, and 11-22 in the quantity of 40 ppm.  
[Table 1]

実施例	エポキシ官能性化合物 (質量 g)	プレポリマー/エポキシ官能性化合物 (質量 g)	T <sub>g</sub> (TMA, °C)	CTE (ppm/°C)		RDS	TGA (10% 残基 温度)	
				60-100°C	30-245°C		T <sub>g</sub> (°C)	G' (dynes/cm <sup>2</sup> )
1	BTND5	13.5/1.5	測定せず	110	125	191	191	1.013x10 <sup>6</sup>
2	BTND5	12.0/3.0	125	135	147	-	-	-
3	BTND5	10.5/4.5	134	157	167	-	-	-
4	CY179	13.5/1.5	測定せず	120	131	-	-	-
5	CY179	12.0/3.0	124	133	153	167	167	8.35x10 <sup>6</sup>
6	CY179	10.5/4.5	122.6	148	165	-	-	-
7	DBA332	12.0/3.0	測定せず	110	117	-15, 185	-	8.76x10 <sup>6</sup>
8	DVCHO	9.0/1.0	-	-	-	-	-	-
9	Tactix 556	18.0/2.0	130	100	120	-	-	-
10	Tactix 556	14.0/6.0	99.7	95.7	107	-	-	-
11	ERL 4206	18.0/2.0	-	-	-	-	-	-
12	ERL 4239	18.0/2.0	238	115	130	-	-	49.
13	ERL 4239	14.0/6.0	118.3	134	173	-	-	40.
14	PS123.5-VCHO	9.0/1.0	136.2	102	151	-	-	43.
15	PS123.5-VCHO	12.0/3.0	162.5	130	161	-	-	41.
16	PS129.5-VCHO	9.0/1.0	123.6	111	150	-	-	51.
17	PS129.5-VCHO	12.0/3.0	187.3	122	143	-	-	40.
18	PS129.5-VCHO	10.5/4.5	測定せず	140	154	-	-	37.
19	ERL 4234	13.5/1.5	148	103	123	-	-	44.
20	DEN 431	13.5/1.5	142.2	107	149	-	-	52.
21	酸化リモノン	15.0/1.7	161.2	106	143	-	-	45.
22	VCHO	15.0/1.4	165.0	108	142	-	-	48.

[0145]The following Examples 23-37 are added to the prepolymer and epoxy resin in which a crosslinking

bond is possible, and contain an epoxy resin hardener.

[0146]Example 23

It is a 1.25-g epoxy compound (formulation) (0.78 g of tetraglycidyl ether methylenedianiline is made into an epoxy functional compound, and) about a 23.75-g prepolymer. And by using 0.47 g of 4-aminophenyl sulfone as a hardening agent, and it contained at the rate of molecular proportion of 1:1, it mixed with 0.061 g (under a blend 24 ppm) PC075 platina catalyst (HulsAmerica). The blend containing this blend, i.e., 95% of the weight of a prepolymer, and 5% of the weight of an epoxy compound was stiffened by the two cycle.

[0147]The first hardening cycles were 125 \*\*, 2 hours; 150 \*\*, 4 hours; 200 \*\*, and 2 hours. The following hardening cycles were 250 \*\*, and 2 hours.

[0148]The characteristic of the constituent hardened as a result was compared with the characteristic that the hardening constituent manufactured only from the prepolymer which does not use an epoxy functional compound or a hardening agent as follows corresponds.

[Table 2]

実施例	最大硬化温度 (°C)	RDS 分析		TGA 5% 残基 温度 1000°C/N <sub>2</sub>
		T <sub>g</sub> (°C)	G' (dynes/cm <sup>2</sup> )	
23	150	156	1.07x10 <sup>10</sup>	51.4
	250	224	9.7x10 <sup>9</sup>	-
MHCS/DCPD のみ (比較例)	150	163	9.4x10 <sup>9</sup>	51.2
	250	198	9.0x10 <sup>9</sup>	-

[0149]The above-mentioned data existence of 5% of the weight of the mere epoxy compound in the hardening constituent of Example 23, Bringing about a high glass transition temperature and a high complex modulus is shown from measurement by dynamical analysis rather than being found out in the hardening constituent manufactured without using such an epoxy resin and a hardening agent.

[0150]Example 24

A 18.0-g prepolymer including 20 ppm PC072 platina catalyst (Huls America) was mixed with 1.1-g MHHPA (ERL4299 (Union Carbide) and 0.9 g (Anhybrides Chemicals). The hardening cycle which is the following about this blend: It was made to harden by 170 \*\*, 1 hour; 250 \*\*, and 4 hours. It turned out that the output of the result has the following characteristics.

[Table 3]

T <sub>g</sub> (°C) (TMA)	CTE (ppm/°C)		RDS 分析		TGA (% 残基 温度 1000°C/N <sub>2</sub> F)
	60-100°C	30-245°C	T <sub>g</sub> (°C)	G' (dynes/cm <sup>2</sup> ) @ 23°C	
180.3	97.5	127	220	1.03x10 <sup>10</sup>	48.7

[0151]In each of Example 22-37, including 60 ppm PC072 platina catalyst, the blend which can be hardened was stiffened with temperature in 170 \*\* and 1 hour, and the post cure was carried out in 250 \*\* and 4 hours. The feature of the epoxy resin used during the blend which can be hardened, and a hardening agent and the quantity of a prepolymer, an epoxy functional compound, a hardening agent, and the characteristic of a constituent that the result was hardened are as follows.

[Table 4]

The characteristic of a constituent that the feature of the epoxy functional compound, hardening agent, and hardening accelerator which were used during the blend which can be hardened and the quantity of a prepolymer, an epoxy functional compound, a hardening agent, a hardening accelerator, and its result were hardened is as follows.  
[Table 6]

実施例	エポキシ官能性化合物	硬化剤	プレポリマー/エポキシ官能性化合物/硬化剤 (重量 (g))	Tg (TMA)	CTE (ppm/°C)		サンプ.
					60-100°C	30-245°C	
25	Tactix 556	MHHPA	18.0/1.32/0.68	観察せず	94.6	117	硬化
26	ERL 4206	MHHPA	18.0/1.32/0.68	観察せず	98.2	129	硬化, いくらか
27	ERL 4299	MHHPA	15.0/2.4/1.4	92.9	104	132	硬化, いくらか
28	Tactix 556	MHHPA	15.0/2.5/1.3	98.9	99.8	137	不透明, いくらか
29	PS123.5 -VCHO	MHHPA	13.5/1.13/0.38	160.0	109	148	不透明, いくらか
30	PS129.5 -VCHO	MHHPA	9.4/0.6/0.4	160.4	109	137	かすん
31	PS129.5 -VCHO	MHHPA	13.2/1.8/1.2	146.0	114	149	透明, いくらか
32	DER332	Ancamide 400	13.5/1.5/0.75	*	*	*	硬化, いくらか
33	DER332	ABP	13.5/1.5/0.75	*	*	*	硬化, いくらか
34	DER332	Ancamide 506	18.0/1.25/0.75	*	*	*	硬化, いくらか
35	DER332	BF <sub>3</sub> DMA	13.5/1.5/0.75	127.6	128	171	硬化
36	DER332	4,4'-DDS	18.0/1.5/0.75	観察せず	100	116	硬化, 不透明
37	DER332	HRJ2210	12.0/2.25/0.75	79.9 & 195.5	105	134	不透明, いくらか

・ポイドが多すぎて温度化学分析 (TMA) には不適。

[0152]The following Examples 38-45 are added to the prepolymer and epoxy resin which can construct a bridge, and contain both a hardening agent and a hardening accelerator.

[0153]Example 38

A 16.0-g prepolymer was mixed with MHHPA (Anhydrides and Chemicals) of 2.3 g of DFR 332 (Dow) and 1.7g. 0.1 g DMBA, and 60 ppm PC072 platinum catalyst (Huls America). The hardening cycle which is the following about this blend: It was made to harden by 170 \*\*, 1 hour; 250 \*\*, and 4 hours. It turned out that the output of the result has the following characteristics.

[Table 5]

Tg (C°) (TMA)	CTE (ppm/°C)		BDS 分析		TGA (% 残基 @ 1000°C N <sub>2</sub> 下)
	60-100°C	30-246°C	Tg (°C)	G' (dyne/cm <sup>2</sup> ) @ 22°C	
147	88.0	129.0	132, 190°C	1.173x10 <sup>10</sup>	49.4

In each of Example 39-45, including 60 ppm PC072 platinum catalyst, the blend which can be hardened was stiffened with temperature in 170 \*\* and 1 hour, and the post cure was carried out in 250 \*\* and 4 hours.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/ran\_web.cgi.ejie?atw\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/ran\_web.cgi.ejie?atw\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

[0154]Finally, although this invention quotes a specific means, material, and a mode and is indicated, this invention is not limited to the indicated specific goods, and should be recognized to be what is extended to all the equivalents of a claim.

[Translation done.]

硬化剤	硬化促進剤	ポリマー/エポキシ官能性化合物/ 硬化剤/硬化促進剤 (重量 (g))	T <sub>g</sub> (TMA)	CTE (ppm/°C)		サンプルの記載
				60- 100°C	30- 246°C	
MHHPA	DMBA	14.0/3.6/2.4/0.06	*	*	*	硬化, 透明, 微少亀裂
MHHPA	DMBA	18.0/1.32/0.68/0.02	145.8	105	143	硬化, 透明
MHHPA	DMBA	15.0/1.05/0.65/0.17	観察せず	100	121	硬化, かすんだ, ボイド
MHHPA	DMBA	15.0/1.1/0.6/0.08	131.4	99.7	148.0	淡褐色, かすんだ
MHHPA	DMBA	13.5/1.13/0.38/0.15	125.6	118	167	不透明, 白から淡褐色
MHHPA	DMBA	14.1/0.9/0.6/0.15	122.5	112	158	透明, いくらかボイド
MHHPA	DMBA	12.0/1.8/1.2/0.15	64.0	123	217	透明

度化学分析 (TMA) には不適。